

UNIVERSITÉ DE GENÈVE
Institut de chimie-physique

FACULTÉ DES SCIENCES
Professeur Roger Lacroix

**ÉVALUATION THÉORIQUE
DU FACTEUR g POUR LES IONS DU GROUPE DU FER
DANS L'ÉTAT S**

THÈSE

présentée à la Faculté des sciences
de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur ès sciences physiques

par
Jacques WEBER
de
Genève

Thèse No 1499

Genève
Offset Ecole de physique
1969

UNIVERSITÉ DE GENÈVE

Institut de chimie-physique

FACULTÉ DES SCIENCES

Professeur Roger Lacroix

**ÉVALUATION THÉORIQUE
DU FACTEUR g POUR LES IONS DU GROUPE DU FER
DANS L'ÉTAT S**

THÈSE

présentée à la Faculté des sciences

de l'Université de Genève

pour obtenir le grade de docteur ès sciences physiques

par

Jacques WEBER

de

Genève

Thèse No 1499

Genève

Offset Ecole de physique

1969

La faculté des sciences, sur le préavis du professeur R. LACROIX, directeur de thèse, et d'une commission composée des professeurs G. BÉNÉ et B. LEVRAT, autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont énoncées.

GENÈVE, le 9 juillet 1969

Le doyen: Marc VUAGNAT

THÈSE N° 1499



I N T R O D U C T I O N

La mesure expérimentale du facteur g pour des ions du groupe du Fer dans l'état S a déjà été faite pour un certain nombre de cristaux de symétrie cubique, et les valeurs obtenues sont toutes très voisines de la valeur 2.0023 de l'électron libre, ce qui est normal puisque le moment cinétique orbital d'un état S est nul. Il est intéressant de remarquer que ces faibles écarts du g peuvent être positifs ou négatifs, c'est-à-dire que certains ions ont un facteur g supérieur à 2.0023 tandis que pour d'autres il est inférieur à cette valeur. L'interprétation théorique de ces résultats expérimentaux présente un grand intérêt, car elle permet, à partir d'un modèle fondé sur la liaison covalente, d'établir une théorie des interactions entre les différents états d'énergie de l'ion et de ses voisins.

En ce qui concerne le signe de l'écart entre le g mesuré et le g de l'électron libre, I. FIDONE et K.W.H. STEVENS ⁽¹⁾ ont montré que la contribution à l'écart du g provenant du transfert de charge (passage d'un électron des ligandes voisins sur l'ion) était positive, cependant que celle résultant de l'antitransfert de charge (passage d'un électron de l'ion sur les ligandes) était négative. H. WATANABE ⁽²⁾ a ensuite vérifié en partie cette théorie, en montrant qu'au deuxième ordre de perturbation les configurations provenant d'un transfert de charge par l'intermédiaire de l'interaction spin-orbite conduisent effectivement à un déplacement du g positif, ceci dans le cas de l'ion Fe^{3+} dans MgO , CaO et ZnS .

Dans ce travail, nous nous proposons de calculer le facteur g pour les états ${}^6\text{S}_{5/2}$ des ions Fe^{3+} , Mn^{2+} et Cr^{+} placés en

symétrie cubique dans MgO. Les points essentiels de notre travail sont les deux suivants. D'une part il convient de ne pas sous-estimer le rôle de la déviation du couplage Russel-Saunders, son effet étant sérieusement amplifié par la covalence. Ce premier point est traité dans la section 1.4 où est évalué l'effet des quadruplets. D'autre part le changement de signe de l'écart entre g et le g électronique lorsqu'on passe de Fe^{3+} à Cr^+ doit être mis en relation avec le bilan des effets dus respectivement au transfert et à l'anti-transfert de charge, ce dernier devant avoir lieu avec la bande de conduction. Il était de prime abord logique de prévoir une corrélation entre le poids relatif des deux contributions et la décroissance monotone de l'électronégativité des ions le long de la séquence $\text{Fe}^{3+} \text{ Mn}^{2+} \text{ Cr}^+$, cette dernière faisant remonter les niveaux de l'ion du voisinage de la bande de valence à celui de la bande de conduction. Comme nous le verrons, cette prévision a été confirmée par les résultats obtenus, dont l'accord avec l'expérience est satisfaisant. En effet,

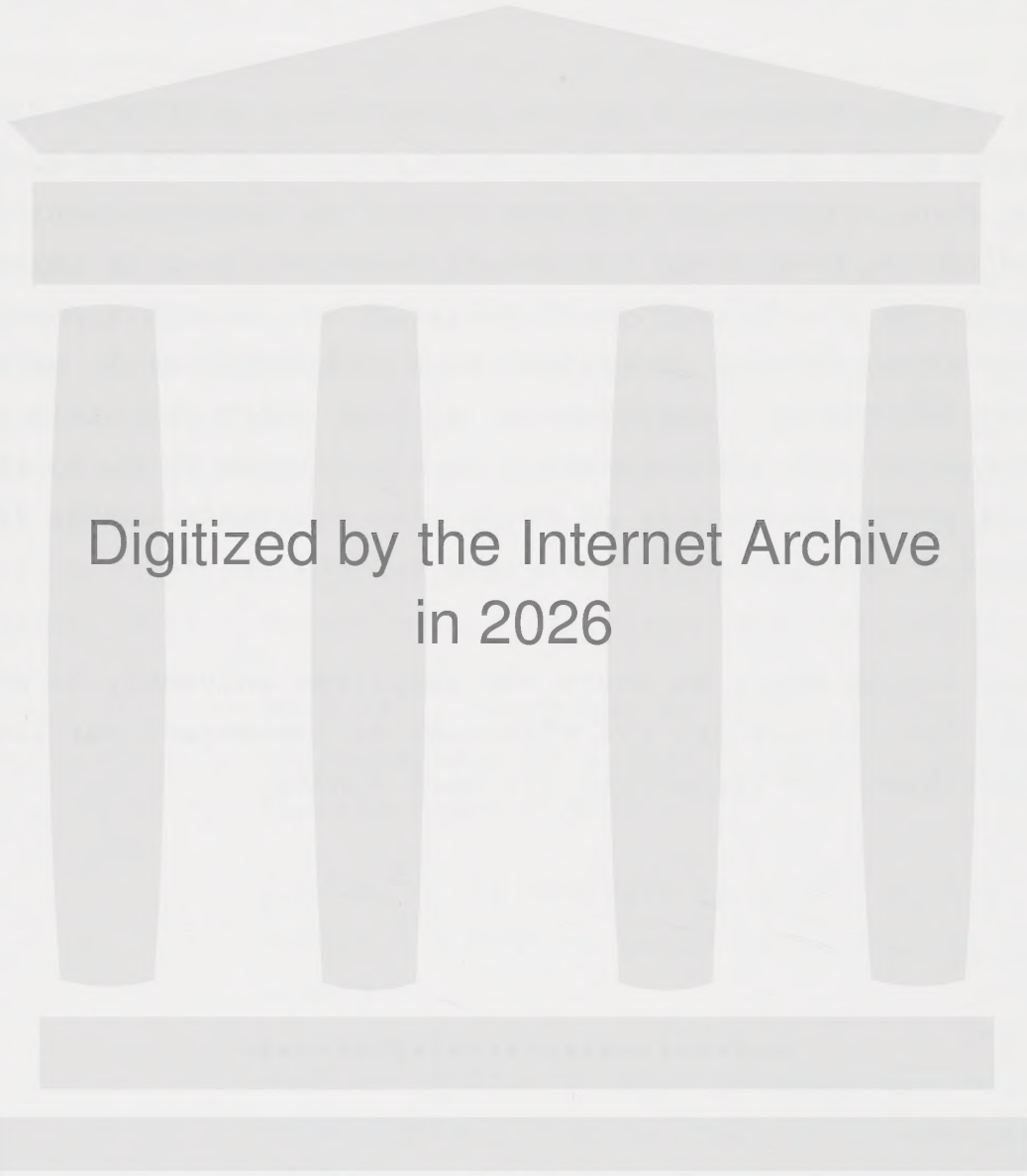
- pour Fe^{3+} , alors que W. LOW⁽⁷⁾ trouve la valeur expérimentale de 2.0037 ± 0.0007 , la présente théorie donne 2.0047
- pour Mn^{2+} , le résultat de LOW⁽⁸⁾ est de 2.0014 ± 0.0005 et celui de la théorie est de 2.0017
- pour Cr^+ enfin, où nous ne possédons pas de donnée expérimentale précise, mais où il est certain que le facteur g est inférieur à 2.0023 et vraisemblablement voisin de 1.998 (voir à ce sujet les mesures de B. WELBER⁽⁹⁾ dans NaCl) la valeur donnée par la théorie est de 1.998

Les fonctions d'onde situées dans la bande de conduction ont été

traitées par une méthode analogue à celle du couplage fort ("tight binding"), mais en utilisant des états bases de représentations du groupe de symétrie locale, la symétrie de translation étant détruite par la présence de l'ion d'impureté.

En ce qui concerne le calcul du facteur g proprement dit, nous avons suivi la théorie développée par R. LACROIX et G. EMCH⁽³⁾, que nous avons déjà utilisée lors d'un premier travail⁽⁴⁾. Toutefois, nous avons procédé différemment pour le calcul des fonctions d'onde liantes et anti-liantes du modèle covalent. Nous avons utilisé la méthode de M. WOLFSBERG et L. HELMHOLZ⁽⁵⁾ pour déterminer l'hamiltonien, et ceci entre des états de base orthogonalisés symétriquement par la méthode de P. O. LÖWDIN⁽⁶⁾. Cela permet de traiter de façon plus cohérente toutes les fonctions d'onde des différents ions entrant en jeu.

Nous allons voir, au cours des chapitres suivants, la manière dont ces calculs ont été effectués en commençant par les bases théoriques sur lesquelles ils sont fondés.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545925_0028

C H A P I T R E 1

THEORIE DU FACTEUR g POUR DES IONS DANS L ETAT S ,

PLACES EN SYMETRIE CUBIQUE.

1.1 Description générale du problème.

Les ions Fe^{3+} , Mn^{2+} et Cr^{+} , qui forment une série isoélectronique, possèdent un niveau fondamental ${}^6S_{5/2}$ résultant de la configuration $3d^5$. Ainsi que l'a montré H. BETHE⁽¹⁰⁾, un champ cristallin cubique lève partiellement la dégénérescence de ce niveau et le transforme en un doublet et un quadruplet. Le calcul de l'écart entre ces deux niveaux ayant déjà fait l'objet d'un certain nombre de travaux^(7,11,17), il nous a paru intéressant dans cette thèse de calculer une autre constante caractéristique de ces ions : le facteur de Landé g .

L'hamiltonien de spin pour un état ${}^6S_{5/2}$ en symétrie cubique s'écrit :

$$\mathcal{H} = g\beta\vec{B}\vec{S} + \frac{a}{6}(S_x^4 + S_y^4 + S_z^4) \quad (1.1)$$

où a est précisément le paramètre du champ cristallin définissant l'écart mentionné ci-dessus entre le doublet et le quadruplet.

Nous ne nous intéresserons donc qu'à la partie Zeeman de cet hamiltonien et nous allons exposer pour commencer la méthode utilisée pour évaluer le facteur g .

Le terme 6S étant le seul sextuplet pour un ion paramagnétique de configuration $3d^5$, la méthode élémentaire du calcul de perturbation pour calculer g ne donne aucun effet de second ordre. Seul intervient dans un tel calcul, en symétrie sphérique et au troisième ordre, un quadruplet ${}^4P_{5/2}$ dont l'élément de matrice de l'interaction spin-orbite entre lui-même et le sextuplet est non nul, ainsi que l'a montré H. WATANABE⁽¹¹⁾. Toutefois, le déplacement de g engendré par ce niveau est beaucoup trop faible pour concorder avec l'expérience, et il est dans tous les cas négatif. En effet, un calcul simplifié nous a conduit à la valeur $\Delta g = -0.0004$ pour le cas de l'ion Fe^{3+} . Nous verrons dans la partie (1.4) qu'en symétrie cubique et en tenant compte de la covalence, les quadruplets formés avec les niveaux de l'ion donnent lieu à un Δg plus important.

Les niveaux d'énergie de l'ion paramagnétique étant par conséquent insuffisants pour expliquer à eux seuls le Δg , il était nécessaire d'introduire par l'intermédiaire de la covalence les niveaux des ligandes voisins de l'ion.

En ce qui concerne les états de transfert de charge, cela revient à considérer le complexe ion central- $(O^{2-})_6$ comme un tout, et la théorie des groupes nous montre alors qu'il y a toute une série de sextuplets différents du fondamental et qui vont donc intervenir au deuxième ordre de perturbation. Ces sextuplets résultent tous du passage d'électrons de la bande de valence sur les niveaux supérieurs de l'ion paramagnétique et donnent pratiquement tous des Δg positifs.

Nous entendrons, dans la suite de ce travail, par états d'anti-transfert de charge ceux qui résultent de la promotion d'un électron d'une orbitale localisée en majeure partie sur l'ion central à une orbitale située surtout sur les voisins. Dans le cas de MgO , c'est l'orbitale $3s$ de Mg^{2+} qui joue ce rôle, car elle est

la première à être située énergétiquement au-dessus des orbitales de l'ion central. Toutefois, dans l'état fondamental, cette orbitale est vide (MgO est un isolant) et elle constitue le bas de la bande de conduction. Ceci nous oblige à traiter de façon entièrement différente les états d'anti-transfert de charge, car dans ce cas l'électron excité ne peut plus être localisé sur la première couche de voisins seulement, comme c'est le cas pour les trous de la bande de valence. Cependant, nous pourrions là encore utiliser un mode de raisonnement basé sur la symétrie locale, car du fait de sa présence l'ion paramagnétique détruit la symétrie de translation du cristal. La méthode, qui sera reprise en détail dans la partie (3.3), consiste à orthogonaliser symétriquement les fonctions de symétrie correspondant aux cinq premières couches de voisins, puis à prendre des superpositions de ces fonctions pour le calcul de perturbation au second ordre. On arrive dans ce cas à des contributions négatives au Δg qui sont plus ou moins importantes selon l'ion considéré.

1.2 Le modèle covalent.

L'étude de l'effet de la covalence sur le facteur g a déjà été faite par R. Lacroix et G. Emch (loc. cit.) dans le cas d'ions de configuration $3d^3$ et $3d^8$. Nous allons en rappeler ici les résultats essentiels, en les particularisant au cas de la configuration $3d^5$ et en symétrie cubique.

On sait qu'en symétrie cubique la dégénérescence des cinq fonctions d'onde d est partiellement levée en trois fonctions $\mathcal{E}$ formant une base de Γ_5^+ et deux fonctions $\mathcal{J}$ appartenant à Γ_3^+ . La configuration fondamentale en champ faible corres-

pondant à $3d^5$ est donc $\epsilon^3_j{}^2$ qui donne lieu à la représentation ${}^6\Gamma_1$ du groupe cubique. Ecrivons maintenant l'opérateur d'interaction spin-orbite Λ pour l'ensemble des électrons:

$$\Lambda = \sum_i h^{(i)} \quad \text{sommation étendue à tous les électrons}$$

avec $h^{(i)} = \vec{u} \cdot \vec{s} = \sum_r u_r^{(i)} s_r^{(i)} = \sum_r h_r^{(i)} \quad \text{et } r=x,y,z$

$$\text{d'où } \Lambda = \sum_r \Lambda_r = \sum_r \left(\sum_i h_r^{(i)} \right) \quad (1.2)$$

Or $\vec{u}$ est un opérateur agissant sur la partie spatiale de la fonction d'onde et il se transforme comme un vecteur axial, c'est-à-dire comme les fonctions de base de Γ_4^+ en symétrie cubique. On aura donc la règle de sélection

$$\langle \Gamma_1^+ | \Lambda | n \rangle = 0 \quad (1.3)$$

à moins que $|n\rangle$ ne soit fonction de base de Γ_4^+ . D'autre part Λ est un opérateur à un électron (ou un trou); nous n'envisagerons ainsi que les configurations différant de la fondamentale par un seul électron et donnant lieu à une représentation Γ_4^+ . Enfin $\vec{L}$, dont nous aurons à chercher les éléments de matrice est un opérateur diagonal dans le spin, ce qui nous permet de ne retenir que les sextuplets ${}^6\Gamma_4^+$. Cela permet de limiter considérablement le nombre de configurations possibles, comme nous le verrons dans la partie (1.3).

Selon la théorie de R. Lacroix et G. Emch (loc.cit.) il faut tout d'abord trouver la forme que prend l'hamiltonien d'interaction spin-orbite pour un système ayant la symétrie d'un groupe ponctuel. On part de la forme (1.2) de cet opérateur et on en exprime les éléments de matrice entre l'état $|\Gamma_1^{SM}\rangle$ du niveau fondamental d'une part et les différents états $|\alpha \Gamma_4^{nSM}\rangle$ correspondant aux configurations

excitées d'autre part où α est un indice distinguant les différents sextuplets excités et $n = 1, 2, 3$ (indice distinguant les trois fonctions de base de Γ_4^+).

On montre que la partie de Λ diagonale dans le spin peut s'écrire

$$\Lambda = \vec{U} \cdot \vec{S} \quad (1.4)$$

Il est à remarquer que ceci est valable pour tous les groupes ponctuels et que cela va alléger le calcul des éléments de matrice de Λ , par rapport à sa forme première (1.2).

En effet, la théorie de G.F. KOSTER (13) appliquée aux éléments de matrice de $\vec{U}$ et $\vec{L}$ donne :

$$\langle \Gamma_1 S | U_r | \alpha \Gamma_4 n S \rangle = \mathcal{H}_\alpha \langle \Gamma_1 S | L_r | \alpha \Gamma_4 n S \rangle$$

où $\mathcal{H}_\alpha$ est un facteur de proportionnalité. On peut alors écrire :

$$\begin{aligned} \langle \Gamma_1 SM | \Lambda | \alpha \Gamma_4 n SM \rangle &= \langle \Gamma_1 SM | \vec{U} \cdot \vec{S} | \alpha \Gamma_4 n SM \rangle = \\ &= \sum_r \langle \Gamma_1 S | U_r | \alpha \Gamma_4 n S \rangle \langle SM | S_r | SM \rangle \\ &= \sum_r \mathcal{H}_\alpha \langle \Gamma_1 S | L_r | \alpha \Gamma_4 n S \rangle \langle SM | S_r | SM \rangle \\ &= \mathcal{H}_\alpha \langle \Gamma_1 S | \vec{L} \cdot \vec{S} | \alpha \Gamma_4 n SM \rangle \end{aligned} \quad (1.5)$$

Dès lors, en partant de l'hamiltonien

$$\mathcal{H} = \beta \vec{B} \cdot (\vec{L} + g_e \vec{S}) + \Lambda \quad (1.6)$$

et en tenant compte, au second ordre de perturbation, de la relation (1.5), on arrive au nouvel hamiltonien

$$\mathcal{H}_M = \beta \underbrace{(g_e - 2 M)}_{\mathcal{g}} \vec{B} \cdot \vec{S} \quad (1.7)$$

avec

$$M = \sum_{\alpha} \mathcal{H}_\alpha \Lambda^\alpha \quad \text{et où } \Lambda^\alpha \text{ est l'unique}$$

composante indépendante d'un tenseur sphérique, définie

par l'expression :

$$(1.8) \quad \chi_{\alpha} \Lambda_{\alpha} = \chi_{\alpha} \Lambda_{zz}^{\alpha} = \frac{\langle \bar{1} S | L_z | \alpha \bar{4} z S \rangle \langle \alpha \bar{4} z S | U_z | \bar{1} S \rangle}{E_{\alpha} - E_0}$$

En comparant (1.6) et (1.7), on voit que le facteur de Landé g_e de l'électron libre est remplacé dans cette théorie covalente par $g_e - 2M$ qui tient compte au second ordre de perturbation des différents sextuplets de transfert et d'anti-transfert de charge.

Le déplacement du g , ou Δg , vaut donc

$$\Delta g = g - g_e = - 2 M = - 2 \sum_{\alpha} \chi_{\alpha} \Lambda_{\alpha}^{\alpha} \quad (1.9)$$

Nous allons montrer maintenant dans la partie (1.3) qu'il existe effectivement un certain nombre de sextuplets dont les $\chi_{\alpha} \Lambda_{\alpha}^{\alpha}$ respectifs nous donnent le Δg .

1.3 Les sextuplets du modèle covalent.

1.3.1. Transfert de charge.

Le transfert de charge étant le passage d'électrons des ligandes sur l'ion, nous ne nous intéresserons dans cette partie qu'aux orbitales des ligandes dont l'électronégativité est supérieure à celle des niveaux ϵ et δ de l'ion.

A cet effet, nous considérerons le complexe $(O^{2-})_6$ - ion central dans lequel l'ion est placé au centre d'un octaèdre dont chaque sommet est occupé par un anion O^{2-} . (Voir fig.2)

Nous ne ferons intervenir dans les configurations de transfert de charge que les orbitales 2p des anions O^{2-} . En effet, l'électronégativité de l'orbitale 2s est beaucoup plus importante et la contribution au Δg qui en résulte est négligeable. Toutefois, cette orbitale 2s doit être prise en considération lorsque l'on cherche les niveaux d'énergie du modèle covalent car elle joue alors un rôle relativement

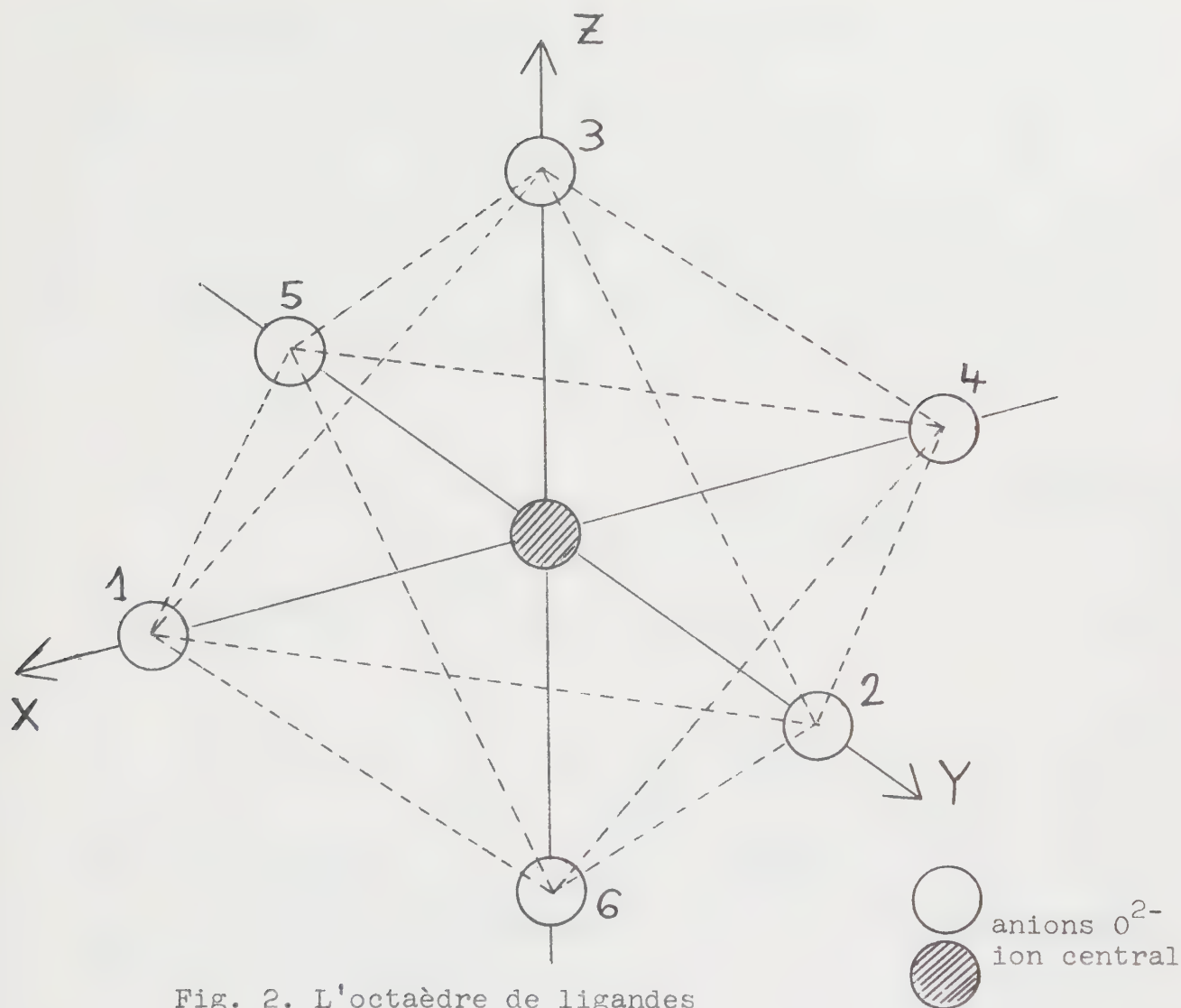


Fig. 2. L'octaèdre de ligandes

important . En ce qui concerne les orbitales p , on peut former des combinaisons linéaires des fonctions $p\sigma$ et $p\pi$ de manière à obtenir des fonctions de base des représentations du groupe O_h . En effet, selon D.S. McCLURE⁽¹⁴⁾ des combinaisons linéaires d'orbitales $p\sigma$ peuvent donner les fonctions de base de Γ_1^+ , Γ_3^+ et Γ_4^- , tandis que les orbitales $p\pi$ engendrent les fonctions correspondantes de Γ_4^+ , Γ_5^+ , Γ_4^- et Γ_5^- . On voit donc qu'il y a possibilité de liaisons σ entre les orbitales d_f de l'ion et les orbitales $p\sigma$ des ligandes appartenant à Γ_3^+ . De la même

manière, on pourra former des liaisons π entre les orbitales $d\epsilon$ de l'ion et la représentation Γ_5^+ issue des orbitales $p\pi$ des ligandes. On est ainsi amené dans le modèle covalent à envisager un certain nombre d'orbitales liantes et antiliantes que l'on peut schématiser dans la figure 3. Il est à remarquer que ce schéma ne s'applique pas à un ion particulier, et nous verrons au chapitre 3 la position exacte des orbitales covalentes pour les ions Fe^{3+} , Mn^{2+} et Cr^+ .

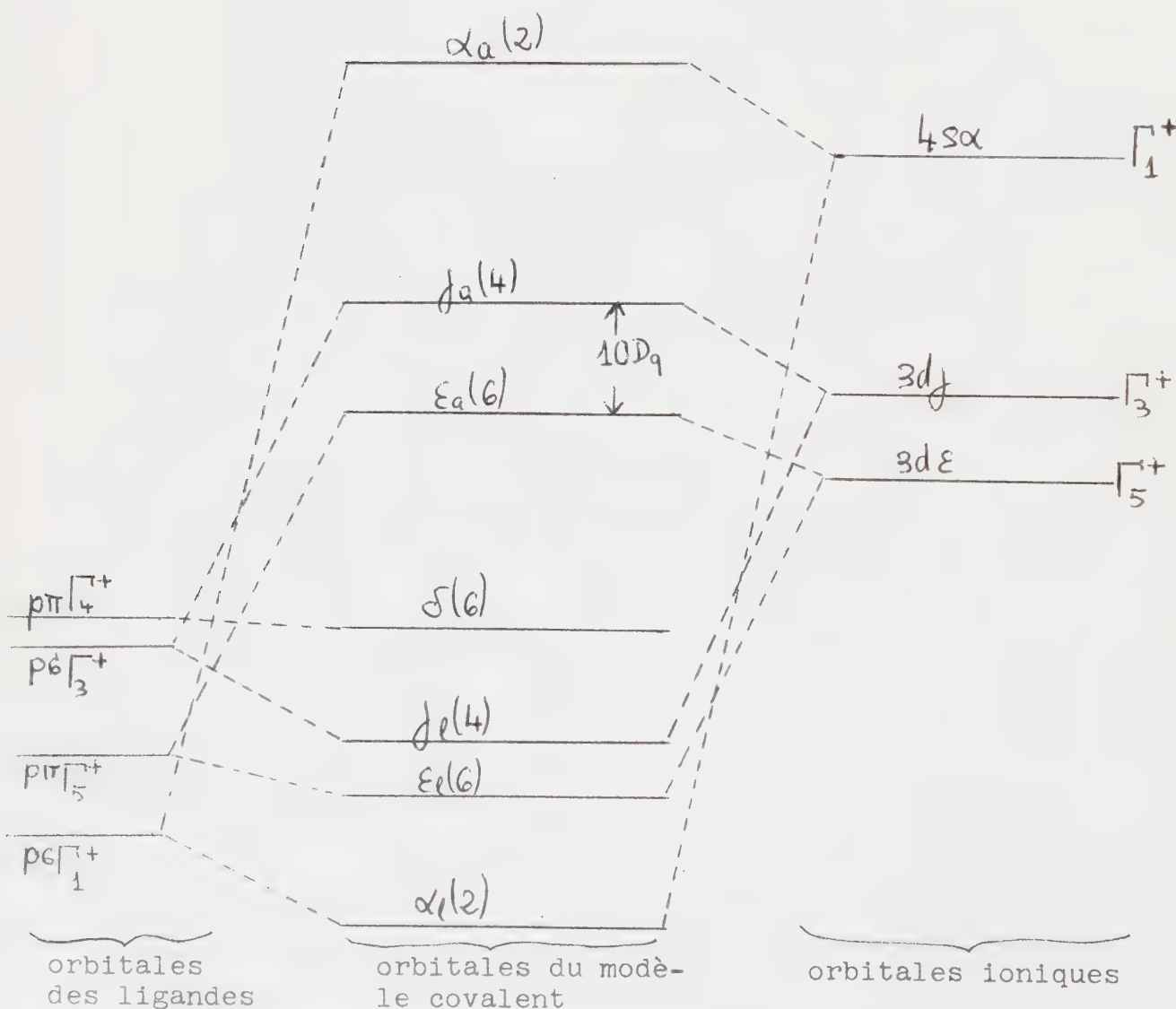


Fig. 3 Niveaux d'énergie pour un ion entouré d'un octaèdre de ligandes (d'après McClure ⁽¹⁴⁾).

Nous avons indiqué entre parenthèses dans la figure 3 le nombre d'électrons maximum de chaque niveau.

Nous avons tenu compte dans ce diagramme de l'orbitale 4s de l'ion, qui appartient en champ cubique à la représentation Γ_1^+ . En effet, elle n'est énergétiquement pas très éloignée de d_j et peut former une liaison avec $p\Gamma_1^+$. On voit d'autre part que l'on peut construire des orbitales liantes α_e , ϵ_e et δ_e , et des antiliantes α_a , ϵ_a et δ_a dans le modèle covalent.

La configuration fondamentale de ce modèle est $\alpha_e^2 \epsilon_e^6 \delta_e^4 \delta_a^3 \epsilon_a^2$ et elle possède donc deux orbitales à moitié remplies : ϵ_a et δ_a , les autres étant pleines. Le niveau fondamental appartient à la représentation ${}^6\Gamma_1(\epsilon_a^3 \delta_a^2)$ provenant de ${}^4\Gamma_2(\epsilon_a^3) \times {}^3\Gamma_2(\delta_a^2)$

Nous avons vu dans la partie (1.2) que les configurations de transfert de charge qui interviennent dans Δg sont celles qui donnent lieu à des niveaux ${}^6\Gamma_4^+$. Toutefois, afin d'avoir une vue générale du problème, nous indiquerons dans la figure 4 toutes les configurations de transfert de charge différant de la fondamentale par un seul électron et donnant lieu à un sextuplet. Dans ce tableau, figurent entre parenthèses le nombre de places vacantes (trous) pour chaque niveau.

On remarque qu'il n'y a que sept niveaux de transfert de charge du type ${}^6\Gamma_4^+$. Parmi eux, on peut d'ores et déjà écarter les deux sextuplets résultant de la configuration $\delta\epsilon_a^3 \delta_a^2 \alpha_a$; en effet, nous montrerons dans l'appendice que le premier conduit à un élément de matrice $\langle {}^6\Gamma_1 | U_z | {}^6\Gamma_4 \rangle$ nul, tandis que pour le second, c'est l'élément de matrice $\langle {}^6\Gamma_1 | L_z | {}^6\Gamma_4 \rangle$ qui est nul.

NOMBRE D'ELECTRONS MIS EN JEU					SEXTUPLETS PROVENANT DES CONFIGURATIONS	
$\alpha_e[\Gamma_1]$	$\varepsilon_e[\Gamma_5]$	$\delta[\Gamma_4]$	$j_e[\Gamma_3]$	$\varepsilon_a[\Gamma_5]$	$j_a[\Gamma_3]$	$\alpha_a[\Gamma_1]$
2	6	6	4	3(3)	$2(2)$	0
2	6	6	3(1)	4(2)	$2(2)$	0
2	6	5(1)	4	4(2)	$2(2)$	0
2	5(1)	6	4	4(2)	$2(2)$	0
1(1)	6	6	4	4(2)	$2(2)$	0
2	6	6	3(1)	3(3)	$3(1)$	0
2	6	5(1)	4	3(3)	$3(1)$	0
2	5(1)	6	4	3(3)	$3(1)$	0
1(1)	6	6	4	3(3)	$3(1)$	0
2	6	6	3(1)	3(3)	$2(2)$	1(1)
2	6	5(1)	4	3(3)	$2(2)$	1(1)
2	5(1)	6	4	3(3)	$2(2)$	1(1)
1(1)	6	6	4	3(3)	$2(2)$	1(1)

Fig 4. Tableau des configurations de Franstert de charge pour un ion d^5 .

En résumé, cinq sextuplets de transfert de charge sont à considérer dans la somme (1.9) et peuvent ainsi contribuer au déplacement du g, soit ceux correspondant aux configurations :

- $$\begin{aligned}
 (1) \quad & \bar{j}_l \bar{\epsilon}_a^2 \bar{j}_a^2 \\
 (2) \quad & \bar{\epsilon}_l \bar{\epsilon}_a^2 \bar{j}_a^2 \\
 (3) \quad & \bar{\epsilon}_l \bar{\epsilon}_a^3 \bar{j}_a \\
 (4) \quad & \bar{j}_l \bar{\epsilon}_a^2 \bar{j}_a^2 \\
 (5) \quad & \bar{j}_l \bar{\epsilon}_a^3 \bar{j}_a
 \end{aligned}$$

A noter que $\bar{j}_l$ signifie une place ou un trou dans l'orbitale j_l , tandis que j_l représente un électron dans la même orbitale.

En ce qui concerne les cinq configurations ci-dessus, nous verrons que c'est la première qui donne les plus importantes contributions de Δg , cependant que la deuxième et la troisième jouent un rôle en général 10 fois plus faible. Enfin, l'importance des configurations (4) et (5) est environ 100 plus petite que celle de la première, ce que notre précédent travail⁽⁴⁾ nous a montré.

1.3.2 Anti-transfert de charge.

Nous avons déjà dit que les niveaux d'anti-transfert de charge résultent du passage d'électrons de l'ion sur une orbitale $3s$ des cations Mg^{2+} . Pour trouver les configurations d'anti-transfert de charge, on procédera comme dans la partie (1.3.1), mais avec l'orbitale $3s$ de Mg. Toutefois, les voisins Mg, dont les combinaisons linéaires des orbitales $3s$ donneront les fonctions de symétrie du groupe cubique, seront pris en considération jusqu'à la cinquième couche, afin de tenir compte de la diffé-

rence essentielle entre ce cas et le précédent, à savoir que l'anti-transfert de charge fait intervenir les orbitales 3s dont le recouvrement est considérable, d'où la nécessité de prendre en considération un grand nombre de voisins (78). Or une difficulté intervient à ce moment dans le calcul des éléments de matrice (1.8), car l'opérateur $\vec{l}$ s'écrit, en tenant compte du déplacement de l'origine des fonctions d'onde :

$$\vec{l} = \vec{l}^{(n)} + (\vec{r}^{(n)} \times \vec{p}) \quad (1.10)$$

où n est l'indice du voisin sur lequel $\vec{l}$ agit.

$\vec{l}^{(n)}$ est l'opérateur de moment cinétique orbital agissant sur le n ème voisin.

$\vec{r}^{(n)}$ est le vecteur position de ce voisin, ayant pour origine le centre du système d'axes, c'est-à-dire l'ion paramagnétique.

On voit d'après (1.10) que les éléments de matrice de l_z entre fonctions d'onde des voisins Mg seront d'autant plus grands que $\vec{r}^{(n)}$ sera plus grand, c'est-à-dire qu'ils seront plus éloignés du centre. Toutefois, si nous nous sommes arrêté à la cinquième couche de voisins dans ce modèle de symétrie locale, c'est parce que l'éloignement des couches suivantes les fait intervenir de façon si faible dans la fonction de symétrie regroupant tous les voisins Mg, que cela rend pratiquement inopérante l'augmentation simultanée des éléments de matrice de l_z .

Nous verrons au chapitre 2 le détail du regroupement des fonctions 3s dans le cas général de 48 voisins disposés sur un cube. Pour l'instant, il est seulement nécessaire de savoir que ces fonctions peuvent être regroupées en fonctions de base des représentations Γ_1^+ , Γ_2^+ , Γ_3^+ , Γ_4^+ , Γ_5^+ , Γ_1^- , Γ_2^- , Γ_3^- , Γ_4^- , et Γ_5^- du groupe cubique O_h . On voit donc qu'il y a possibilité de liaison entre l'orbitale d_j de l'ion et l'orbitale de symétrie correspondante de Γ_3^+ , de même qu'entre d_{ξ} et Γ_5^+ .

Les orbitales Γ_2^+ et Γ_4^+ pourraient aussi participer à des états d'anti-transfert de charge de type ${}^6\Gamma_4$. Cependant, ces états, n'étant pas combinaisons linéaires des orbitales 3d de l'ion central, ne peuvent avoir avec l'état fondamental que des éléments de matrice de l'interaction spin-orbite extrêmement petits, c'est pourquoi nous les négligerons.

On trouve à la figure 5 un schéma des orbitales du modèle covalent dans ce cas. Ce schéma est d'ailleurs uniquement destiné à la construction des sextuplets d'anti-transfert de charge, et dans ce but il a été volontairement simplifié. Nous verrons au chapitre 3 la position exacte et à l'échelle de ces niveaux dans les trois cas où on a pour ion central respectivement Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cr^+ .

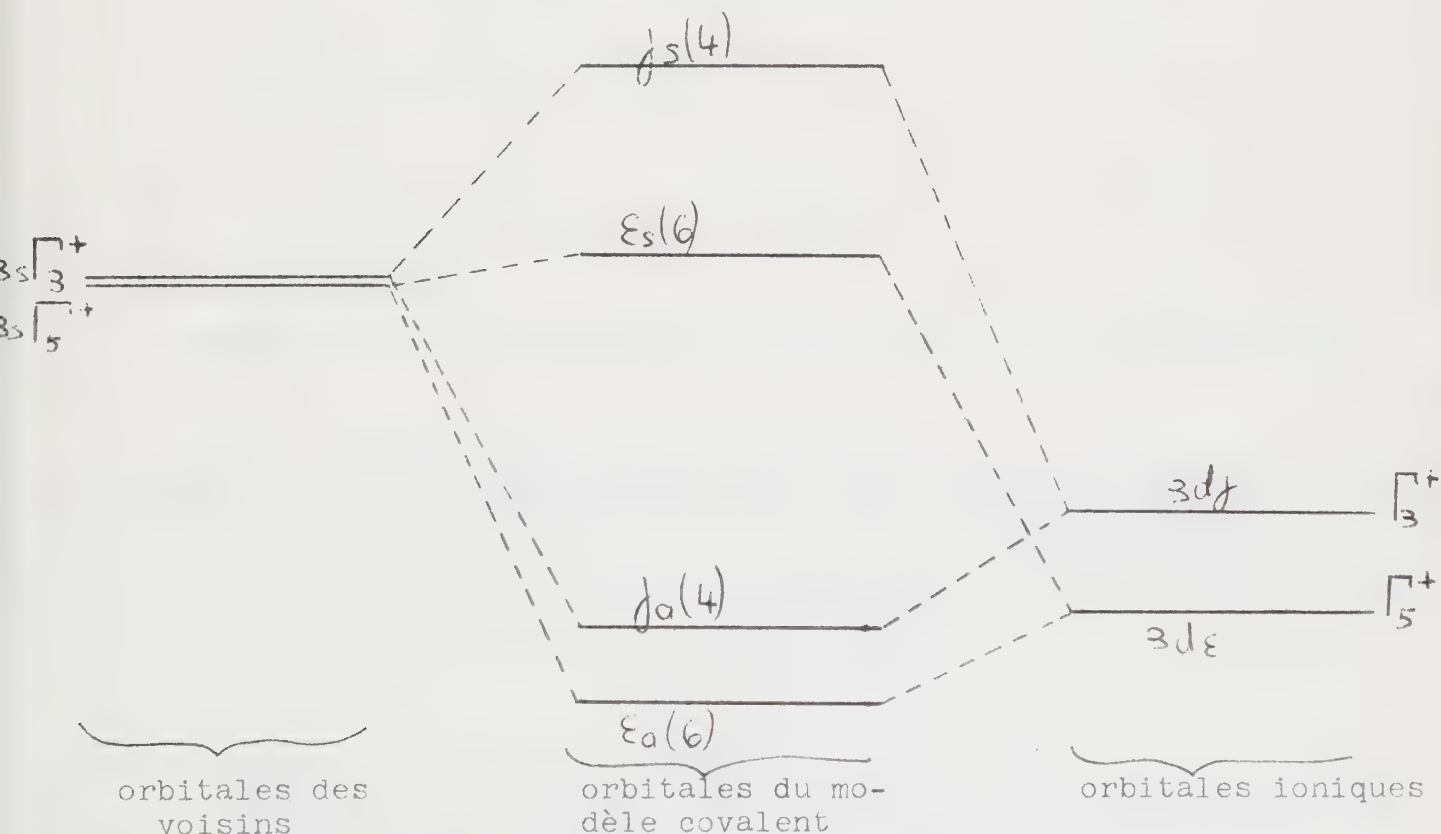


Fig. 5 Niveaux d'énergie d'anti-transfert de charge.

La figure 6 représente le tableau des différentes configurations d'anti-transfert.

ELECTRONS EN JEU				SEXTUPLETS CORRESPONDANTS
$\xi_a(\Gamma_5^+)$	$j_a(\Gamma_3^+)$	$\xi_s(\Gamma_5^+)$	$j_s(\Gamma_3^+)$	
3	1	0	1	${}^4\Gamma_2 \times {}^2\Gamma_3 \times {}^2\Gamma_3 = {}^6\Gamma_1 + {}^6\Gamma_2 + {}^6\Gamma_3$
3	1	1	0	${}^4\Gamma_2 \times {}^2\Gamma_3 \times {}^2\Gamma_5 = \underline{{}^6\Gamma_4} + {}^6\Gamma_5$
2	2	0	1	${}^3\Gamma_4 \times {}^3\Gamma_2 \times {}^2\Gamma_3 = \underline{{}^6\Gamma_4} + {}^6\Gamma_5$
2	2	1	0	${}^3\Gamma_4 \times {}^3\Gamma_2 \times {}^2\Gamma_5 = {}^6\Gamma_1 + {}^6\Gamma_3 + \underline{{}^6\Gamma_4} + {}^6\Gamma_5$

Fig. 6 Tableau des configurations d'anti-transfert de charge.

On remarque que seules les configurations suivantes contribueront à Δ_g :

- (1) $\xi_a^2 j_a^2 j_s$
- (2) $\xi_a^3 j_a \xi_s$
- (3) $\xi_a^2 j_a^2 \xi_s$

Nous verrons que dans ce cas, c'est la configuration (1) qui donne les contributions les plus importantes à Δ_g , puisqu'elles sont en général 10 fois plus grandes que celles résultant de (2) et 100 fois plus que celles provenant de (3).

1.4 Le rôle des quadruplets.

Le seul sextuplet que l'on peut former à partir des orbitales ξ_a et η_a est le fondamental ${}^6\Gamma_1(\xi_a^3 \eta_a^2)$. Les autres niveaux possibles sont des quadruplets et des doublets. Or l'hamiltonien Zeeman

$$\mathcal{H}_m = \beta \vec{B} \cdot (\vec{L} + g_e \vec{S}) \quad (1.11)$$

ne peut avoir d'éléments de matrice qu'entre des états de même multiplicité, ce qui fait que ces niveaux ne peuvent contribuer à Δg au second ordre de perturbation. Toutefois, comme l'opérateur d'interaction spin-orbite Λ peut avoir des éléments de matrice entre des états orbitaux pour lesquels $\Delta L = \pm 1$, il y a possibilité d'obtenir un Δg au troisième ordre, soit au deuxième en Λ et au premier en $\mathcal{H}_m$. A ce moment, les éléments de matrice de $\mathcal{H}_m$ ne sont plus calculés entre des états de même spin S que celui de l'état fondamental, ce qui ne permet pas de mettre l'opérateur $\vec{S}$ en évidence, donc cette contribution ne peut apparaître dans le cadre de l'hamiltonien de spin classique. Elle doit en conséquence être exprimée selon l'hamiltonien plus général fondé par G.F. KOSTER et H. STATZ⁽¹⁵⁾ sur des considérations de groupes.

Nous n'allons calculer explicitement que l'effet des quadruplets formés des orbitales ξ_a et η_a . De fait nous avons aussi évalué la contribution des quadruplets de transfert de charge. Très faible, celle-ci est totalement négligeable pour Mn et Cr et vaut -0.00002 pour Fe.

Nous traiterons ces quadruplets provenant des niveaux ioniques dans un modèle tenant compte de la symétrie de l'ion dans son site cristallin.

Comme, dans notre cas, l'interaction électrostatique est du même ordre de grandeur que l'écart énergétique entre les orbitales ξ_a et f_a , nos états de quadruplets seront des superpositions des états

$${}^4\Gamma_4(\xi^2 f^3) \quad {}^4\Gamma_4(\xi^3 f^2) \quad {}^4\Gamma_4(\xi^4 f) \quad (1.12)$$

qui sont obtenus en cherchant les quadruplets différant du sextuplet fondamental par un seul électron. Les superpositions des états (1.12) seront données par les états propres d'un hamiltonien $\mathcal{H}_e$ comprenant l'interaction électrostatique Q et la différence d'énergie $10Dq$ entre les orbitales ξ_a et f_a .

Y. TANABE et S. SUGANO⁽¹⁶⁾ ont calculé les éléments de matrice de cet hamiltonien qui s'écrit ainsi :

$$\mathcal{H}_e = \begin{bmatrix} -10Dq-25B+6C & -3\sqrt{2}B & C \\ -3\sqrt{2}B & -16B+7C & -3\sqrt{2}B \\ C & -3\sqrt{2}B & 10Dq-25B+6C \end{bmatrix} \quad (1.14)$$

Nous nous sommes contenté de calculer deux éléments non-diagonaux de (1.14) afin de vérifier si les phases arbitrairement choisies de nos fonctions d'onde correspondaient à celles de Tanabe et Sugano, ce qui était le cas. Puis nous avons diagonalisé séparément la matrice (1.14), à l'aide d'un programme utilisant la méthode de Jacobi et destiné à l'ordinateur CDC 3800 (voir chap. 4), dans les trois cas où l'ion central est respectivement Fe^{3+} , Mn^{2+} et Cr^{3+} .

a) Ion Fe^{3+}

Le calcul de l'énergie des OM par la méthode de Wolfsberg-Helmholz (voir chap. 3) donne : $10Dq = 13850 \text{ cm}^{-1}$ et nous avons tiré des données de McClure les valeurs suivantes, en tenant compte

de la charge effective de l'ion :

$$E = 947 \text{ cm}^{-1} \quad C = 4270 \text{ cm}^{-1}$$

La diagonalisation de la matrice (1.14) fournit alors les énergies suivantes :

$$E_1 = -12970 \text{ cm}^{-1} \quad E_2 = 11216 \text{ cm}^{-1} \quad E_3 = 20382 \text{ cm}^{-1}$$

et les vecteurs propres de $\mathcal{H}_e$ nous donnent les états de quadruplets :

$$\begin{aligned} |1\rangle &= -0.984 |^4\Gamma_4(\xi_j^4)\rangle - 0.124 |^4\Gamma_4(\xi_j^{32})\rangle + 0.129 |^4\Gamma_4(\xi_j^{23})\rangle \\ |2\rangle &= -0.007 |^4\Gamma_4(\xi_j^4)\rangle + 0.748 |^4\Gamma_4(\xi_j^{32})\rangle + 0.663 |^4\Gamma_4(\xi_j^{23})\rangle \\ |3\rangle &= 0.179 |^4\Gamma_4(\xi_j^4)\rangle - 0.652 |^4\Gamma_4(\xi_j^{32})\rangle + 0.737 |^4\Gamma_4(\xi_j^{23})\rangle \end{aligned} \quad (1.15)$$

D'autre part, l'énergie E_0 du sextuplet fondamental vaut :

$$E_0 = -35B = -33145 \text{ cm}^{-1}$$

b) Ion Mn^{2+} .

Dans ce cas les constantes déterminées de la même manière que pour l'ion Fe^{3+} valent :

$$10Dq = 12500 \text{ cm}^{-1} \quad B = 845 \text{ cm}^{-1} \quad C = 3760 \text{ cm}^{-1}$$

Résultats de la diagonalisation :

$$E_1 = -11997 \text{ cm}^{-1} \quad E_2 = 9741 \text{ cm}^{-1} \quad E_3 = 17926 \text{ cm}^{-1}$$

$$\begin{aligned} |1\rangle &= -0.984 |^4\Gamma_4(\xi_j^4)\rangle - 0.124 |^4\Gamma_4(\xi_j^{32})\rangle + 0.126 |^4\Gamma_4(\xi_j^{23})\rangle \\ |2\rangle &= -0.011 |^4\Gamma_4(\xi_j^4)\rangle + 0.755 |^4\Gamma_4(\xi_j^{32})\rangle + 0.656 |^4\Gamma_4(\xi_j^{23})\rangle \\ |3\rangle &= 0.176 |^4\Gamma_4(\xi_j^4)\rangle - 0.644 |^4\Gamma_4(\xi_j^{32})\rangle + 0.745 |^4\Gamma_4(\xi_j^{23})\rangle \end{aligned} \quad (1.16)$$

de plus : $E_0 = -29575 \text{ cm}^{-1}$

c) Ion Cr^+ .

Les constantes valent :

$$10Dq = 13200 \text{ cm}^{-1} \quad B = 700 \text{ cm}^{-1} \quad C = 3000 \text{ cm}^{-1}$$

Résultats :

$$E_1 = -13338 \text{ cm}^{-1} \quad E_2 = 8258 \text{ cm}^{-1} \quad E_3 = 15861 \text{ cm}^{-1}$$

$$\begin{aligned} |1\rangle &= -0.989 |^4\Gamma_4(\xi_j^4)\rangle - 0.114 |^4\Gamma_4(\xi_j^{32})\rangle + 0.097 |^4\Gamma_4(\xi_j^{23})\rangle \\ |2\rangle &= -0.051 |^4\Gamma_4(\xi_j^4)\rangle + 0.865 |^4\Gamma_4(\xi_j^{32})\rangle + 0.500 |^4\Gamma_4(\xi_j^{23})\rangle \\ |3\rangle &= 0.141 |^4\Gamma_4(\xi_j^4)\rangle - 0.489 |^4\Gamma_4(\xi_j^{32})\rangle + 0.861 |^4\Gamma_4(\xi_j^{23})\rangle \end{aligned}$$

(1.17)

Et $E_0 = -24500 \text{ cm}^{-1}$

La méthode de Koster et Statz consiste à décrire le comportement d'un ion paramagnétique placé dans un champ magnétique en partant d'états propres de l'opérateur de champ cristallin. Le calcul des éléments de matrice de l'hamiltonien Zeeman (1.11) entre de tels états fait alors apparaître un certain nombre de constantes indépendantes dont l'interprétation physique est moins évidente que pour celles apparaissant dans l'hamiltonien de spin habituel.

C'est ainsi que Koster et Statz ont montré (loc.cit.) que l'hamiltonien d'un état $^6S_{5/2}$ en champ cubique s'écrit :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \beta B_z \begin{bmatrix} g'_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & g'_4 \\ 0 & g'_2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -g'_2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -g'_1 & g'_4 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & g'_4 & -g'_3 & 0 \\ g'_4 & 0 & 0 & 0 & 0 & g'_3 \end{bmatrix} \quad (1.18)$$

où $\mathcal{H}_0$ est la matrice contenant l'effet du champ cristallin.

On voit que l'usage de la théorie des groupes permet de réduire à 4 le nombre des constantes de l'hamiltonien de Koster et Statz: g'_1 , g'_2 , g'_3 , g'_4 .

De plus, Koster et Statz ont montré que ces constantes peuvent être reliées à l'hamiltonien de spin (1.19) qui est la forme complète de (1.1) :

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & g\beta\vec{H}\cdot\vec{S} + \frac{g}{6}[S_x^4 + S_y^4 + S_z^4] + \\ & + g_0^3\beta H_z[S_z^3 - \frac{3}{5}S_x^2S_z + \frac{1}{5}S_z^5] + \\ & + g_0^5\beta H_z[63S_z^5 + S_z^3(-70S_x^2 + 10S_z^2) + S_z(12-50S_x^2 + 15S_z^4)] \\ & + g_4^5\beta H_z\frac{3}{2}\sqrt{35}[(S_+^4 + S_-^4)S_z + 2(S_+^4 - S_-^4)] \end{aligned} \quad (1.19)$$

à l'aide du système linéaire (1.20) :

$$\begin{aligned} g'_1 = & -\frac{11}{6}g - \frac{16}{5}g_0^3 - 50g_0^5 - 10\sqrt{35}g_4^5 \\ g'_2 = & \frac{1}{2}g - \frac{12}{5}g_0^3 + 300g_0^5 \\ g'_3 = & \frac{5}{6}g - 4g_0^3 - 130g_0^5 + 10\sqrt{35}g_4^5 \\ g'_4 = & -\frac{2\sqrt{5}}{3}g + \frac{1}{\sqrt{5}}g_0^3 + 20\sqrt{5}g_0^5 + 20\sqrt{7}g_4^5 \end{aligned} \quad (1.20)$$

Nous allons donc évaluer les éléments de la matrice (1.18) en utilisant les fonctions de quadruplets (1.15), (1.16) et (1.17), mais auparavant il faut voir comment se transforment nos niveaux orbitaux si l'on introduit le spin.

Il est bien connu que dans ce cas le sextuplet fondamental se décompose en un doublet Γ_7^+ et un quadruplet Γ_8^+ .

Quant aux quadruplets orbitaux, ils se décomposent dans les représentations irréductibles suivantes, si l'on tient compte du spin :

$$\Gamma_4 \times D_{3/2} = \Gamma_6 + \Gamma_7 + 2\Gamma_8$$

Par la suite, nous désignerons par $|r\rangle$ et $|s\rangle$ les fonctions de base du Γ_7 excité, par $|d\rangle$, $|e\rangle$, $|f\rangle$, $|g\rangle$ celles du premier Γ_8 excité et par $|d''\rangle$, $|e''\rangle$, $|f''\rangle$, $|g''\rangle$ celles du second Γ_8 excité. Nous en verrons par ailleurs la forme en appendice.

L'opérateur d'interaction spin-orbite Λ , dont la forme est donnée par la relation (1.2), doit cette fois-ci être considéré comme un opérateur scalaire, se transformant ainsi comme la fonction de base de Γ_1 . Par suite, on aura les règles de sélection

$$\langle \Gamma_7^+ | \Lambda | n \rangle = 0$$

à moins que $|n\rangle$ ne soit fonction de base de Γ_7^+ .

$$\langle \Gamma_8^+ | \Lambda | m \rangle = 0$$

à moins que $|m\rangle$ ne soit fonction de base de l'un des deux Γ_8^+ engendrés par les quadruplets.

Nous calculerons donc les éléments de matrice de $\mathcal{X}_m$ à l'aide des fonctions du type (1.21) qui sont des superpositions du sextuplet fondamental et des quadruplets intervenant au premier ordre de perturbation de Λ :

$$\Gamma_7 : |s\rangle = N \left[|^6\Gamma_1 s\rangle - \sum_{\kappa=1}^3 |k^4\Gamma_4 s'\rangle \frac{\langle ks' | \Lambda | s \rangle}{E_\kappa - E_0} \right] \quad (1.21)$$

$$\Gamma_8 : |d\rangle = N \left[|^6\Gamma_1 d\rangle - \sum_{\kappa=1}^3 \left(|k^4\Gamma_4 d'\rangle \frac{\langle kd' | \Lambda | d \rangle}{E_\kappa - E_0} + |k^4\Gamma_4 d''\rangle \frac{\langle kd'' | \Lambda | d \rangle}{E_\kappa - E_0} \right) \right]$$

- où :
- N et N' sont des facteurs de normalisation, dont nous verrons qu'ils sont d'ailleurs égaux.
 - $|\Gamma_1^6 s\rangle$ et $|\Gamma_1^6 d\rangle$ représentent les fonctions du type s et d du niveau fondamental (voir en appendice).
 - les fonctions du type $|k^4 \Gamma_4 s\rangle$ sont les superpositions des différents quadruplets (1.15), (1.16) et (1.17).
 - E_k et E_0 sont les énergies de ces états de quadruplets données auparavant.

Il est à remarquer que les symboles $| \rangle$ représentent des combinaisons de produits antisymétrisés de spin-orbitales à un électron dans lesquelles l'effet de covalence est implicitement contenu, ainsi qu'on le verra en appendice.

L'identification des constantes de Koster se fait facilement en considérant les blocs sous-matrices de (1.18) et on a, en posant $M_z = L_z + g_e S_z$:

$$\begin{aligned}
 g'_1 &= \langle \Gamma_8 g | M_z | \Gamma_8 g \rangle = - \langle \Gamma_8 d | M_z | \Gamma_8 d \rangle \\
 g'_2 &= \langle \Gamma_8 f | M_z | \Gamma_8 f \rangle = - \langle \Gamma_8 e | M_z | \Gamma_8 e \rangle \\
 g'_3 &= \langle \Gamma_7 r | M_z | \Gamma_7 r \rangle = - \langle \Gamma_7 s | M_z | \Gamma_7 s \rangle \\
 g'_4 &= \langle \Gamma_7 s | M_z | \Gamma_8 d \rangle = \langle \Gamma_7 r | M_z | \Gamma_8 g \rangle
 \end{aligned}
 \tag{1.22}$$

Comme on le montre dans l'appendice A, on a :

$$\begin{aligned}
 g'_1 &= -\frac{11}{6} g^* & g'_2 &= \frac{1}{2} g^* \\
 g'_3 &= \frac{5}{6} g^* & g'_4 &= -\frac{2}{3} \sqrt{5} g^*
 \end{aligned}$$

On voit immédiatement que les solutions de (1.20) sont :

$$g = g^* \quad g_0^3 = g_0^5 = g_4^5 = 0$$

Selon le résultat donné dans l'appendice A, le facteur g sera modifié de la quantité Δg :

$$\Delta g = -\frac{4}{9}(g_e \Sigma + \Sigma') \quad (1.23)$$

la définition et le calcul de Σ et Σ' étant donnés dans cet appendice.

On obtient pour les trois cas qui nous intéressent les valeurs suivantes.

a) Ion Fe^{3+}

$$\begin{aligned} \Sigma &= 8.68 \cdot 10^{-4} & \Sigma' &= -6.96 \cdot 10^{-4} \\ \text{donc } \Delta g &= -0.00047 \end{aligned}$$

En tenant compte des quadruplets de transfert de charge :

$$\Delta g = -0.00049$$

b) Ion Mn^{2+}

$$\begin{aligned} \Sigma &= 6.40 \cdot 10^{-4} & \Sigma' &= -5.44 \cdot 10^{-4} \\ \Delta g &= -0.00033 \end{aligned}$$

c) Ion Cr^+

$$\begin{aligned} \Sigma &= 4.00 \cdot 10^{-4} & \Sigma' &= -2.72 \cdot 10^{-4} \\ \Delta g &= -0.00023 \end{aligned}$$

On remarque que Δg est dans tous les cas négatif et qu'il varie de façon très régulière si l'on passe d'un ion à l'autre. Mais, dans tous les cas, ce Δg est minime, et comme il porte toujours le même signe, il ne peut expliquer les valeurs expérimentales.

Comme on peut le voir, les termes additionnels de l'hamiltonien de Koster et Statz g_0^3 , g_0^5 et g_4^5 sont nuls au troisième ordre d'approximation. Ces constantes sont donc si petites qu'elles sont au-delà de la précision des meilleures mesures et l'hamiltonien de spin habituel est donc totalement satisfaisant.

Nous allons maintenant revenir aux sextuplets et voir en détail dans les chapitres 2 et 3 le mécanisme de leur influence prépondérante.

CHAPITRE 2

GROUPEMENT DES FONCTIONS D ONDE DES IONS Mg^{+} EN SYMETRIE CUBIQUE, SELON LA METHODE LCAO.

2.1 Cas général.

La construction des fonctions de symétrie cubique à partir d'un ensemble de fonctions s n'a été jusqu'à maintenant traitée que dans deux cas particuliers (6 ou 8 fonctions), ce qui ne couvre de loin pas les nécessités de notre problème; c'est pourquoi nous allons résoudre le cas le plus général, c'est-à-dire celui de 48

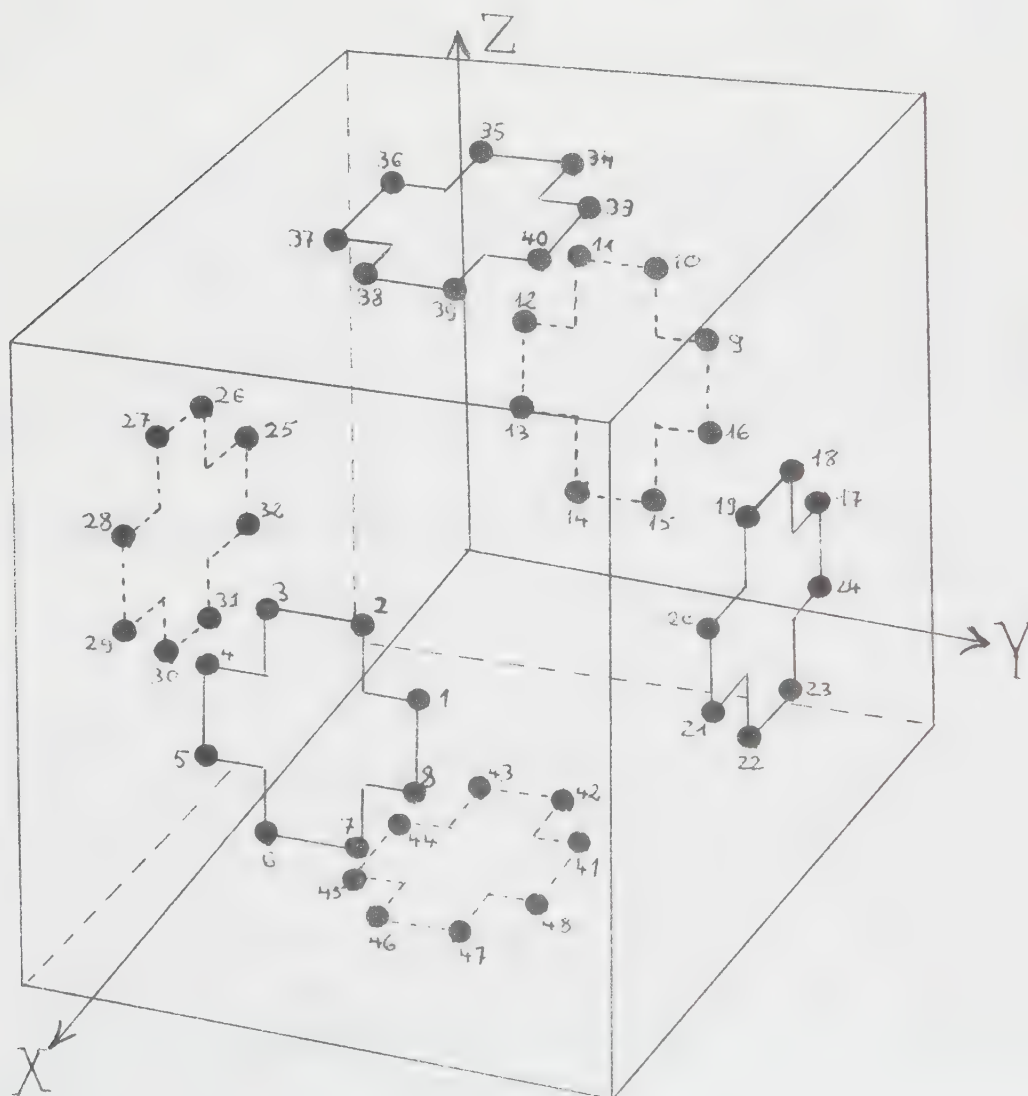


Fig.7 Position et numérotation des 48 cations Mg^{+} .

fonctions réparties sur un cube comme l'indique la figure 7.

On sait d'après la théorie des groupes que le groupe cubique holoédrique O_h possède dix représentations irréductibles :

$$\Gamma_1^+, \Gamma_2^+, \Gamma_3^+, \Gamma_4^+, \Gamma_5^+, \Gamma_1^-, \Gamma_2^-, \Gamma_3^-, \Gamma_4^- \text{ et } \Gamma_5^-$$

Il nous faut dès lors chercher la manière de regrouper nos 48 fonctions atomiques en des fonctions de base de ces différentes représentations. Mais voyons auparavant lesquelles de ces représentations irréductibles peuvent être engendrées par nos 48 fonctions. Pour ce faire, on cherche le nombre de fonctions invariantes à un élément de chaque classe de O_h , c'est-à-dire qu'on construit le tableau des caractères pour la représentation formée des 48 fonctions π (fig. 8).

	I	3C_2	C_4	C_2	8C_3	$\mathcal{H}$	$\mathcal{R}^3C_2$	$\mathcal{R}C_4$	$\mathcal{R}^6C_2$	$\mathcal{R}^8C_3$
π	48	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Fig. 8 Tableau des caractères pour une représentation formée de 48 fonctions π disposées selon la figure 7.

En théorie des groupes, une telle représentation π est appelée régulière, et on montre que sa réduction selon les représentations irréductibles du groupe fait apparaître chacune d'entre elles un nombre de fois égal à sa dimension. Aussi on a :

$$\pi = \Gamma_1^+ + \Gamma_2^+ + \Gamma_3^+ + \Gamma_4^+ + \Gamma_5^+ + \Gamma_1^- + \Gamma_2^- + \Gamma_3^- + \Gamma_4^- + \Gamma_5^- \quad (3.1)$$

Ainsi, des combinaisons linéaires judicieusement choisies des 48 fonctions de $\mathcal{N}$ forment les fonctions de base des 20 représentations irréductibles figurant ci-dessus. Nous allons construire ces fonctions de base, en envisageant successivement toutes les représentations, et en négligeant les recouvrements entre les fonctions atomiques $|3s\rangle$. Mais auparavant, indiquons la manière dont nous noterons ces fonctions de base et quelles sont les fonctions de Laplace qui leur correspondent :

$$\begin{aligned}
 \Gamma_1 & : |1\rangle \\
 \Gamma_2 & : |2\rangle \\
 \Gamma_3 & : \begin{cases} |u\rangle \cong Y_2^0 & \propto \sqrt{3}(3z^2 - r^2) \\ |v\rangle \cong \frac{1}{\sqrt{2}}[Y_2^2 + Y_2^{-2}] & \propto (x^2 - y^2) \end{cases} \\
 \Gamma_4 & : \begin{cases} |z\rangle \cong Y_1^0 & \propto z \\ |y\rangle \cong \frac{i}{\sqrt{2}}[Y_1^1 + Y_1^{-1}] & \propto y \\ |x\rangle \cong -\frac{1}{\sqrt{2}}[Y_1^1 - Y_1^{-1}] & \propto x \end{cases} \\
 \Gamma_5 & : \begin{cases} |a\rangle \cong -\frac{i}{\sqrt{2}}[Y_2^2 - Y_2^{-2}] & \propto 2xy \\ |b\rangle \cong -\frac{1}{\sqrt{2}}[Y_2^1 - Y_2^{-1}] & \propto 2zx \\ |c\rangle \cong \frac{i}{\sqrt{2}}[Y_2^1 + Y_2^{-1}] & \propto 2yz \end{cases}
 \end{aligned} \tag{2.2}$$

où $\cong$ signifie "se transforme comme"

et $\propto$ signifie "proportionnel à"

De plus, les fonctions de base de nos différentes représentations et définies par les relations (2.2) devront dans chaque cas satis-

faire au mode de transformation correspondant du tableau ci-dessous, sous l'effet des opérateurs de symétrie du groupe cubique :

		${}^3C_2(z)$	${}^6C_4(z)$	${}^6C_2(xy)$	${}^8C_3(xyz)$
Γ_1	$ 1\rangle$	$ 1\rangle$	$ 1\rangle$	$ 1\rangle$	$ 1\rangle$
Γ_2	$ 2\rangle$	$ 2\rangle$	$- 2\rangle$	$- 2\rangle$	$ 2\rangle$
Γ_3	$ u\rangle$	$ u\rangle$	$ u\rangle$	$ u\rangle$	$-\frac{1}{2} u\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2} v\rangle$
	$ v\rangle$	$ v\rangle$	$ v\rangle$	$ v\rangle$	$-\frac{1}{2} v\rangle - \frac{\sqrt{3}}{2} u\rangle$
Γ_4	$ x\rangle$	$ z\rangle$	$ z\rangle$	$- z\rangle$	$ x\rangle$
	$ y\rangle$	$- y\rangle$	$- x\rangle$	$ x\rangle$	$ z\rangle$
	$ z\rangle$	$- x\rangle$	$ y\rangle$	$ y\rangle$	$ y\rangle$
Γ_5	$ a\rangle$	$ a\rangle$	$- a\rangle$	$ a\rangle$	$ c\rangle$
	$ b\rangle$	$- b\rangle$	$ c\rangle$	$- c\rangle$	$ a\rangle$
	$ c\rangle$	$- c\rangle$	$- b\rangle$	$- b\rangle$	$ b\rangle$

Fig. 8 Tableau des modes de transformation des fonctions de base (2.2).

Ainsi, nous construirons nos LCAO d'après ce tableau et en distinguant par les indices + et - les fonctions de base des représentations paires de celles des impaires.

1. Représentation Γ_1^+ (1 dimension)

Cherchons une fonction satisfaisant au tableau 8, c'est-à-dire invariante à toutes les opérations du groupe. On trouve ainsi la fonction de base normalisée suivante, où n est l'indice correspondant à la numérotation des centres de la figure 7 :

$$|1_+\rangle = \frac{1}{4\sqrt{3}} \sum_{n=1}^{48} |n\rangle \quad (2.3)$$

2. Représentation Γ_1^- (1 dimension)

On trouve de même :

$$|1_-\rangle = \frac{1}{4\sqrt{3}} \left[\sum_{k=0}^{23} |2k+1\rangle - \sum_{k=1}^{24} |2k\rangle \right] \quad (2.4)$$

On peut représenter cette fonction graphiquement, ainsi que le montre la figure 9. A noter que sur ce dessin, comme sur ceux du même type, les fonctions intervenant avec la signe + dans la LCAO sont notées par $\bullet$ et celles avec le signe - par $\circ$.

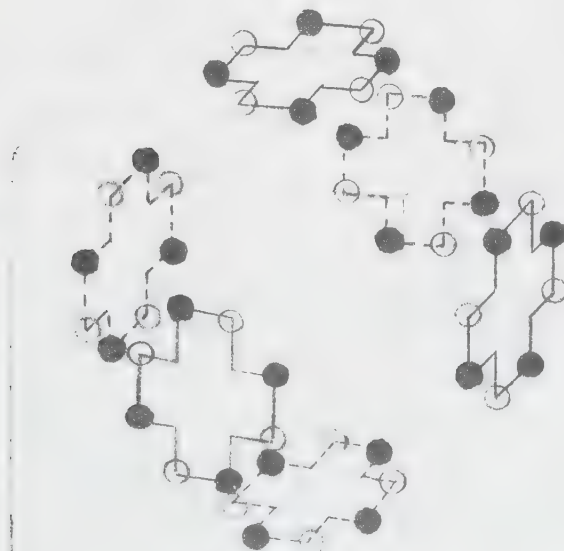


Fig. 9 La fonction $|1_-\rangle$ de Γ_1^- .

3. Représentation Γ_2^+ (1 dimension)

Remarquons d'après le tableau 8 que les fonctions $|2\rangle$ de Γ_2 et $|v\rangle$ de Γ_3 se transforment de la même manière sous l'effet de ${}^3C_2(z)$, ${}^6C_4(z)$ et ${}^6C_2(xy)$. Aussi nous allons envisager les combinaisons linéaires suivantes, qui répondent les trois à cette condition :

$$|\alpha_+\rangle = \frac{1}{4} [|1\rangle + |4\rangle + |5\rangle + |8\rangle + |9\rangle + |12\rangle + |13\rangle + |16\rangle \\ - |17\rangle - |20\rangle - |21\rangle - |24\rangle - |25\rangle - |28\rangle - |29\rangle - |32\rangle]$$

$$|\beta_+\rangle = \frac{1}{4} [-|2\rangle - |3\rangle - |6\rangle - |7\rangle - |10\rangle - |11\rangle - |14\rangle - |15\rangle \\ + |18\rangle + |19\rangle + |22\rangle + |23\rangle + |26\rangle + |27\rangle + |30\rangle + |31\rangle]$$

$$|\gamma_+\rangle = \frac{1}{4} [-|33\rangle + |34\rangle + |35\rangle - |36\rangle - |37\rangle + |38\rangle + |39\rangle - |40\rangle \\ - |41\rangle + |42\rangle + |43\rangle - |44\rangle - |45\rangle + |46\rangle + |47\rangle - |48\rangle]$$

On trouve dans les figures 10, 11 et 12 une représentation graphique de ces combinaisons linéaires :

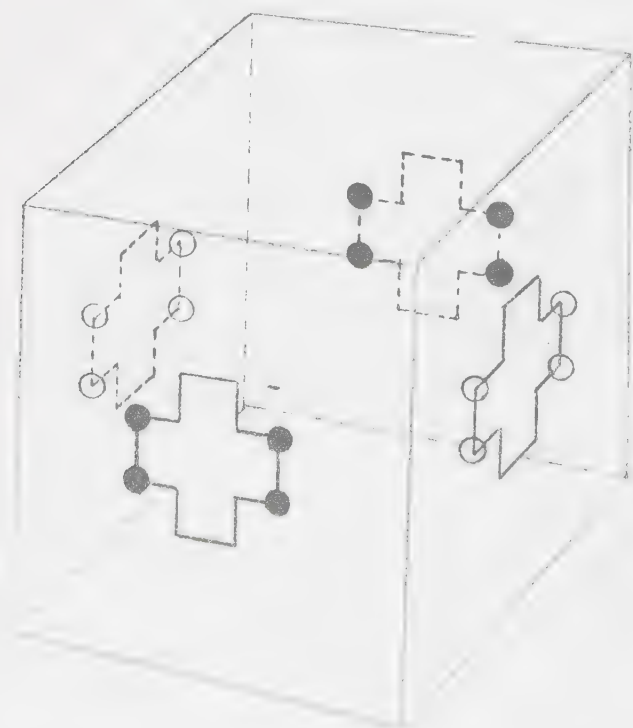


Fig. 10 La fonction $|\alpha_+\rangle$

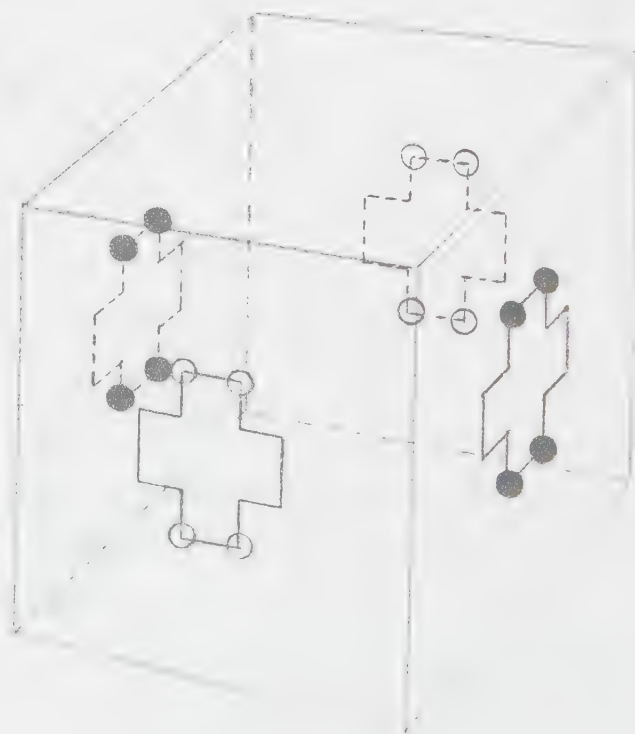


Fig. 11 La fonction $|\beta_+\rangle$

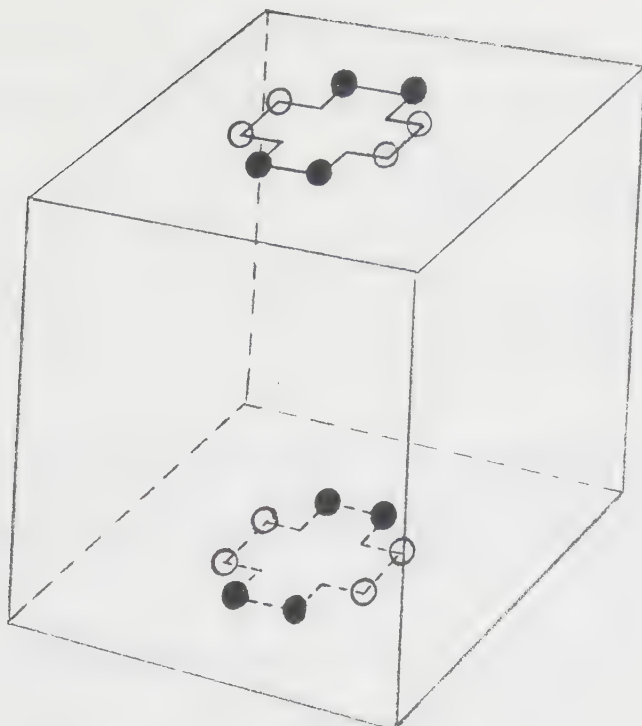


Fig. 12 La fonction $|j_+\rangle$

Par suite, la fonction de base $|2_+\rangle$ de Γ_2^+ , qui doit satisfaire au mode de transformation de $|2\rangle$ sous l'action de l'opérateur ${}^8C_3(xyz)$ s'écrit :

$$|2_+\rangle = -\frac{1}{\sqrt{3}} [|\alpha_+\rangle + |\beta_+\rangle + |j_+\rangle]$$

4. Représentation Γ_3^+ (2 dimensions)

Il y a deux représentations Γ_3^+ engendrées par la décomposition de π . Appelons $|u_{1+}\rangle$, $|v_{1+}\rangle$ et $|u_{2+}\rangle$, $|v_{2+}\rangle$ leurs fonctions de base respectives. On sait que $|v_{1+}\rangle$ et $|v_{2+}\rangle$ sont des combinaisons linéaires de α , β et j qui doivent être orthogonales et satisfaire au mode de transformation de $|v\rangle$ sous l'effet de ${}^8C_3(xyz)$. Aussi on pose :

$$|v_{1+}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\alpha_+\rangle - |\beta_+\rangle]$$

$$|v_{2+}\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} [2|j_+\rangle - |\alpha_+\rangle - |\beta_+\rangle]$$

et on cherche $|u_1\rangle$ et $|u_2\rangle$ en faisant agir l'opérateur de symétrie C_3 sur chacune de ces deux fonctions, car on sait que

$$C_3|v_i\rangle = -\frac{1}{2}|v_i\rangle - \frac{\sqrt{3}}{2}|u_i\rangle \quad \text{où } i=1,2 \quad (2.5)$$

Mais auparavant, il nous faut introduire les nouvelles combinaisons linéaires $|\alpha'_+\rangle$, $|\beta'_+\rangle$ et $|\gamma'_+\rangle$ suivantes :

$$|\alpha'_+\rangle = \frac{1}{4} [|1\rangle + |4\rangle + |5\rangle + |8\rangle + |17\rangle + |20\rangle + |21\rangle + |24\rangle \\ + |9\rangle + |12\rangle + |13\rangle + |16\rangle + |25\rangle + |28\rangle + |29\rangle + |32\rangle]$$

$$|\beta'_+\rangle = \frac{1}{4} [|2\rangle + |3\rangle + |6\rangle + |7\rangle + |18\rangle + |19\rangle + |22\rangle + |23\rangle \\ + |10\rangle + |11\rangle + |14\rangle + |15\rangle + |26\rangle + |27\rangle + |30\rangle + |31\rangle]$$

$$|\gamma'_+\rangle = \frac{1}{4} [|33\rangle + |34\rangle + |35\rangle + |36\rangle + |37\rangle + |38\rangle + |39\rangle + |40\rangle \\ + |41\rangle + |42\rangle + |43\rangle + |44\rangle + |45\rangle + |46\rangle + |47\rangle + |48\rangle]$$

Les figures 13 , 14 et 15 représentent ces trois fonctions :

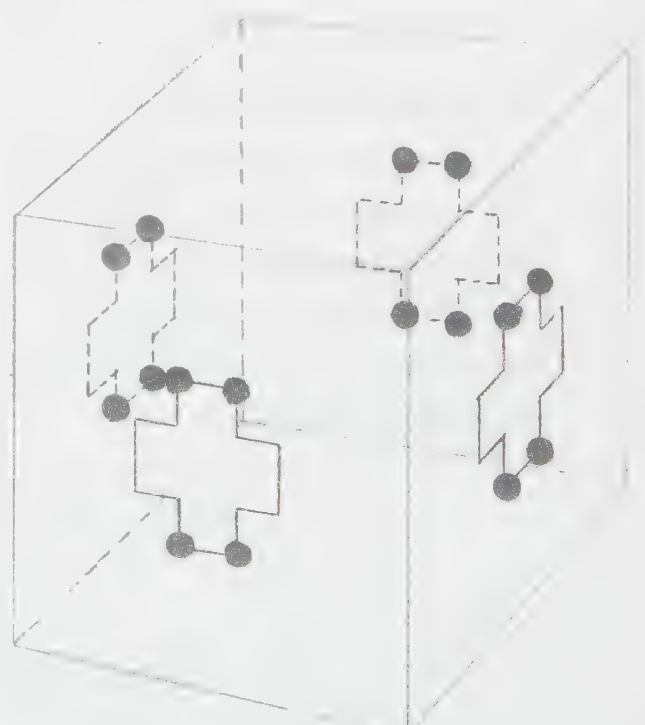
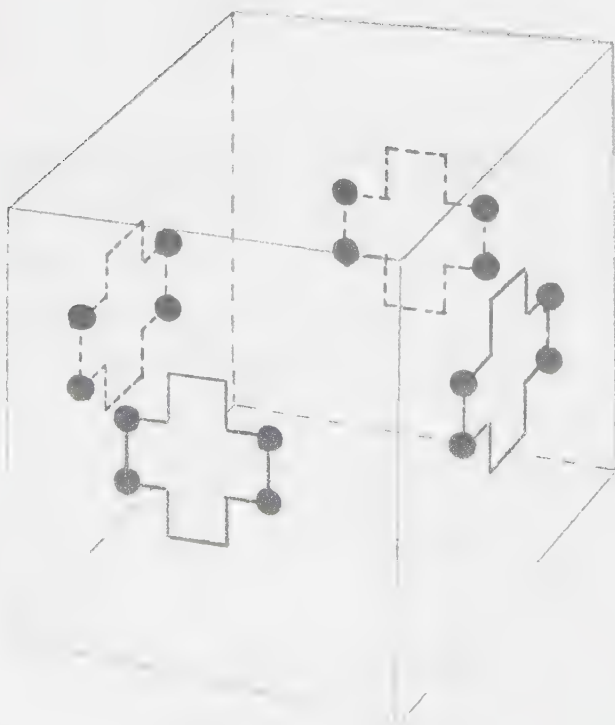


Fig. 13 La fonction $|\alpha'_+\rangle$

Fig. 14 La fonction $|\beta'_+\rangle$

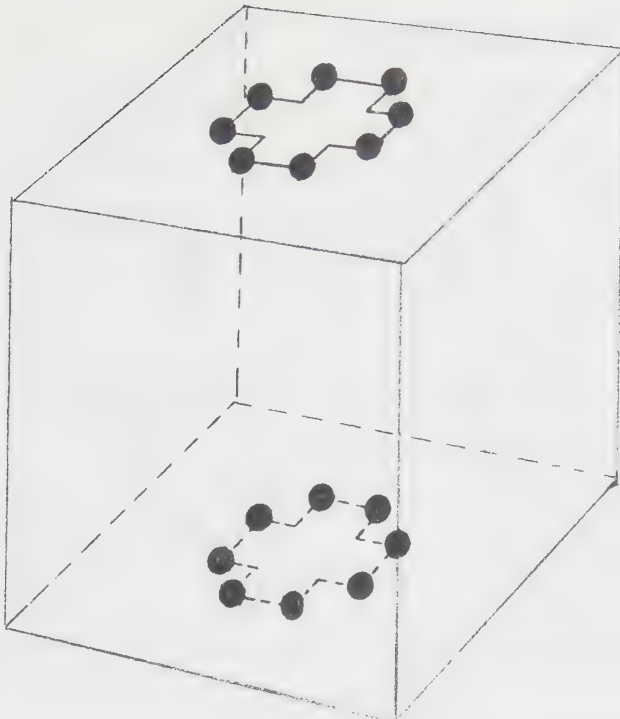


Fig. 15 La fonction $|j_+>$

D'où :

$$C_3|B_+> = -\frac{1}{2}[-|\alpha_+> + |\alpha'_+> - |j_+> + |j'_+>]$$

$$C_3|\alpha_+> = \frac{1}{2}[|B_+> + |B'_+> + |j_+> - |j'_+>]$$

$$C_3|j_+> = \frac{1}{2}[|B_+> - |B'_+> + |\alpha_+> + |\alpha'_+>]$$

par suite :

$$C_3|V_{1+}> = \frac{1}{2\sqrt{2}}[-(|\alpha_+> - |B_+>) + (|\alpha'_+> + |B'_+> - 2|j'_+>)]$$

et en identifiant avec (2.5) :

$$|u_{1+}> = \frac{1}{\sqrt{6}}[2|j'_+> - |\alpha'_+> - |B'_+>]$$

On trouve de la même manière :

$$C_3|V_{2+}> = \frac{1}{2\sqrt{6}}[|\alpha_+> + |B_+> - 2|j_+> + 3|\alpha'_+> - 3|B'_+>]$$

ce qui entraîne :

$$|u_{2+}> = -\frac{1}{\sqrt{2}}[|\alpha'_+> - |B'_+>]$$

5. Représentation Γ_4^+ (3 dimensions)

La décomposition de Π comprend 3 représentations irréductibles Γ_4^+ . Nous ne construirons ici que les trois fonctions de base $|z\rangle$ de ces trois représentations, en remarquant qu'on pourrait trouver très facilement les fonctions $|x\rangle$ et $|y\rangle$ en utilisant les relations tirées du tableau 8 : $C_3|z\rangle = |x\rangle$, $C_3|x\rangle = |y\rangle$

On obtient ainsi les fonctions $|z\rangle$ suivantes qui satisfont toutes aux modes de transformation pour des fonctions de ce type :

$$|Z_{1+}\rangle = \frac{1}{4} \left[-|33\rangle + |34\rangle - |35\rangle + |36\rangle - |37\rangle + |38\rangle - |39\rangle + |40\rangle \right. \\ \left. - |41\rangle + |42\rangle - |43\rangle + |44\rangle - |45\rangle + |46\rangle - |47\rangle + |48\rangle \right]$$

$$|Z_{2+}\rangle = \frac{1}{4} \left[-|2\rangle + |19\rangle - |18\rangle + |10\rangle - |11\rangle + |26\rangle - |27\rangle + |3\rangle \right. \\ \left. - |17\rangle + |22\rangle - |23\rangle + |15\rangle - |14\rangle + |31\rangle - |30\rangle + |6\rangle \right]$$

$$|Z_{3+}\rangle = \frac{1}{4} \left[-|1\rangle + |20\rangle - |17\rangle + |9\rangle - |12\rangle + |25\rangle - |28\rangle + |4\rangle \right. \\ \left. - |18\rangle + |21\rangle - |24\rangle + |16\rangle - |13\rangle + |32\rangle - |29\rangle + |5\rangle \right]$$

Ces fonctions sont représentées graphiquement ci-dessous :

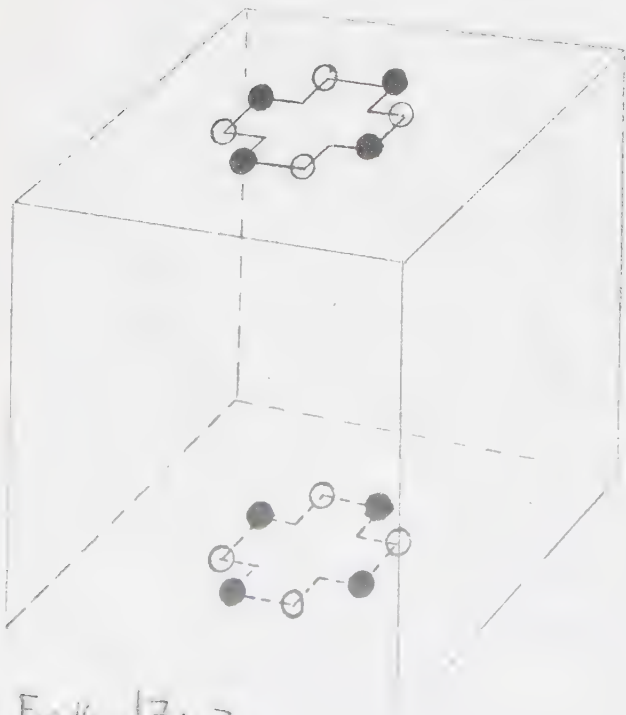


Fig 16 $|Z_{1+}\rangle$

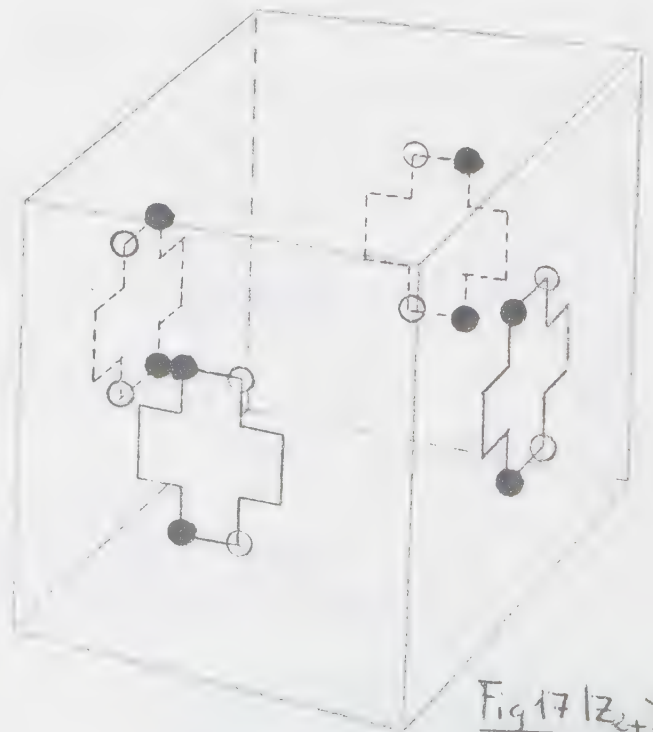


Fig 17 $|Z_{2+}\rangle$

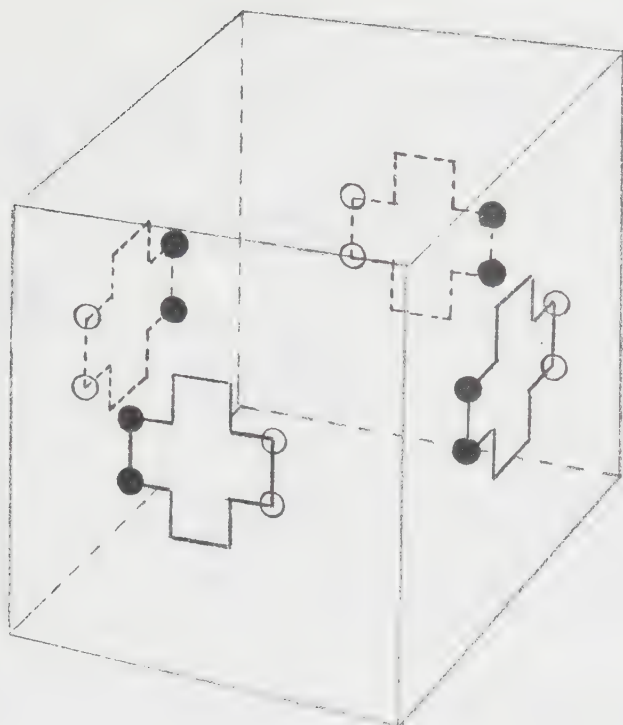


Fig. 18 La fonction $|z_{3+}\rangle$

6. Représentation Γ_5^+ (3 dimensions)

En réduisant π , on obtient trois représentations Γ_5^+ . Nous n'en construisons que les fonctions de base du type $|a\rangle$, étant donné que $|b\rangle$ et $|c\rangle$ s'obtiennent à partir des relations :

$$C_3|a\rangle = |c\rangle \quad \text{et} \quad C_3|c\rangle = |b\rangle$$

On a :

$$|a_{1+}\rangle = \frac{1}{4} \left[-|33\rangle - |34\rangle + |35\rangle + |36\rangle - |37\rangle - |38\rangle + |39\rangle + |40\rangle \right. \\ \left. - |41\rangle - |42\rangle + |43\rangle + |44\rangle - |45\rangle - |46\rangle + |47\rangle + |48\rangle \right]$$

$$|a_{2+}\rangle = \frac{1}{4} \left[|2\rangle + |19\rangle - |18\rangle - |10\rangle + |11\rangle + |25\rangle - |27\rangle - |3\rangle \right. \\ \left. + |7\rangle + |22\rangle - |23\rangle - |15\rangle + |14\rangle + |31\rangle - |30\rangle - |6\rangle \right]$$

$$|a_{3+}\rangle = \frac{1}{4} \left[|1\rangle + |20\rangle - |17\rangle - |9\rangle + |12\rangle + |25\rangle - |28\rangle - |4\rangle \right. \\ \left. + |8\rangle + |21\rangle - |24\rangle - |16\rangle + |13\rangle + |32\rangle - |29\rangle - |5\rangle \right]$$

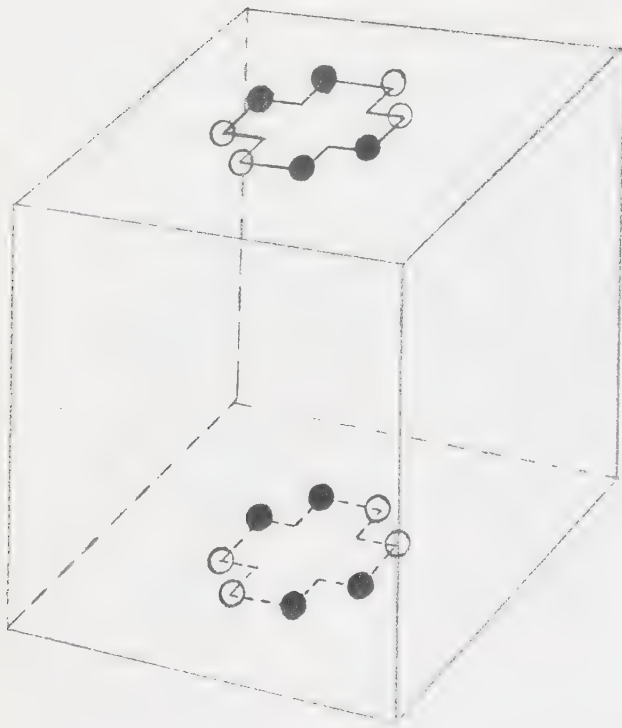


Fig.19 La fonction $|a_1+\rangle$

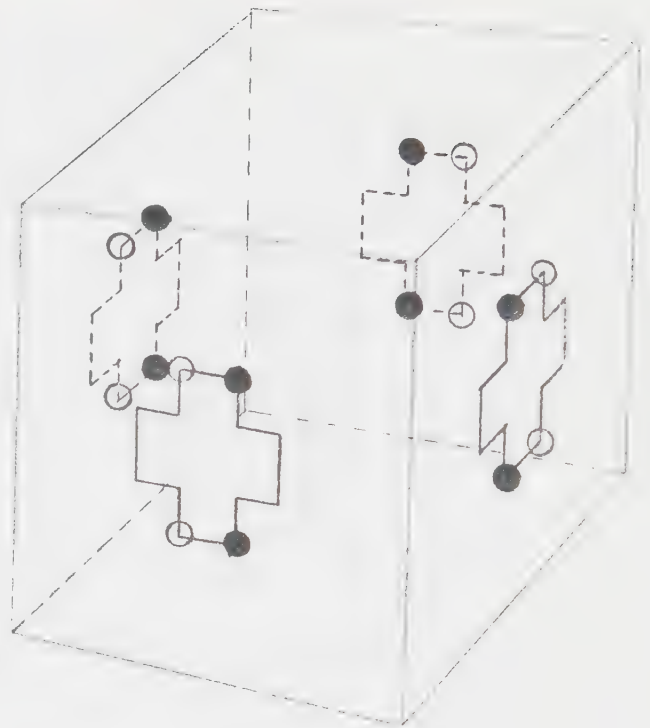


Fig.20 La fonction $|a_2+\rangle$

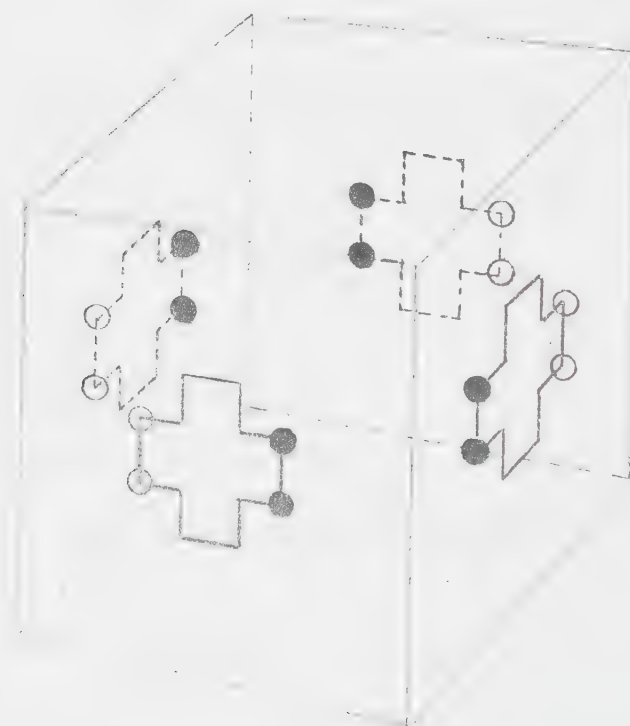


Fig.21 La fonction $|a_3+\rangle$

7. Représentation Γ_2^- (1 dimension)

Nous procéderons comme pour Γ_2^+ et Γ_3^+ , en envisageant au préalable les combinaisons linéaires suivantes:

$$|\alpha_-\rangle = \frac{1}{4} [|1\rangle - |4\rangle + |5\rangle - |8\rangle + |20\rangle - |21\rangle + |24\rangle - |17\rangle \\ - |9\rangle + |12\rangle - |13\rangle + |16\rangle + |25\rangle - |28\rangle + |29\rangle - |32\rangle]$$

$$|\beta_-\rangle = \frac{1}{4} [|2\rangle - |3\rangle + |6\rangle - |7\rangle - |18\rangle + |19\rangle - |22\rangle + |23\rangle \\ - |10\rangle + |11\rangle - |14\rangle + |15\rangle + |26\rangle - |27\rangle + |30\rangle - |31\rangle]$$

$$|\delta_-\rangle = \frac{1}{4} [-|33\rangle - |34\rangle + |35\rangle + |36\rangle - |37\rangle - |38\rangle + |39\rangle + |40\rangle \\ + |41\rangle + |42\rangle - |43\rangle - |44\rangle + |45\rangle + |46\rangle - |47\rangle - |48\rangle]$$

qui sont représentées ci-dessous:

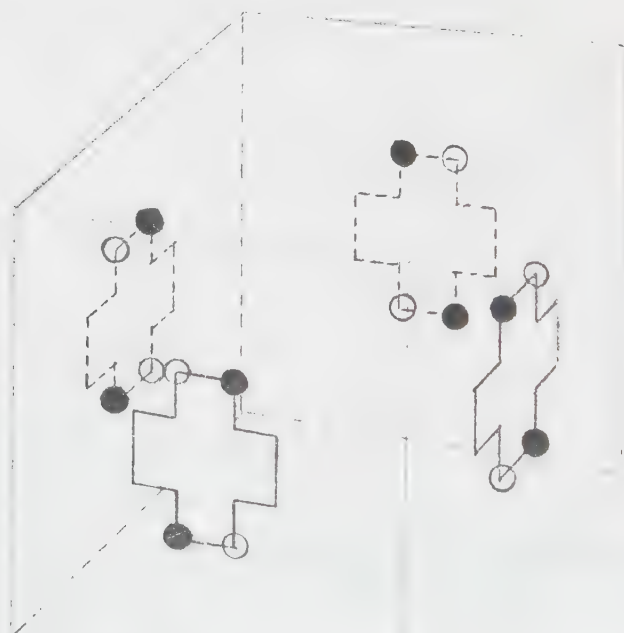
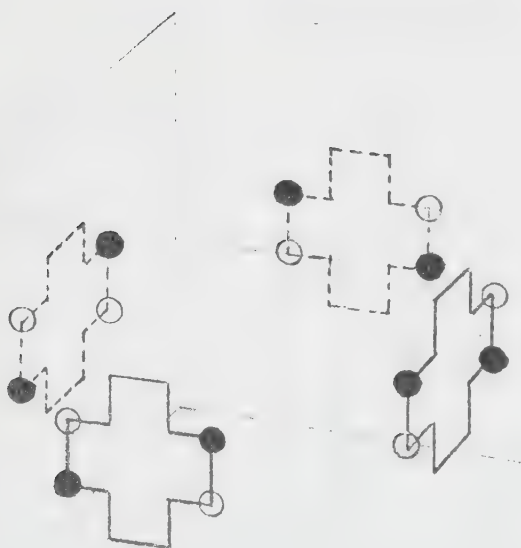


Fig. 7.2 la fonction $|\alpha_-\rangle$

Fig. 7.3 la fonction $|\beta_-\rangle$

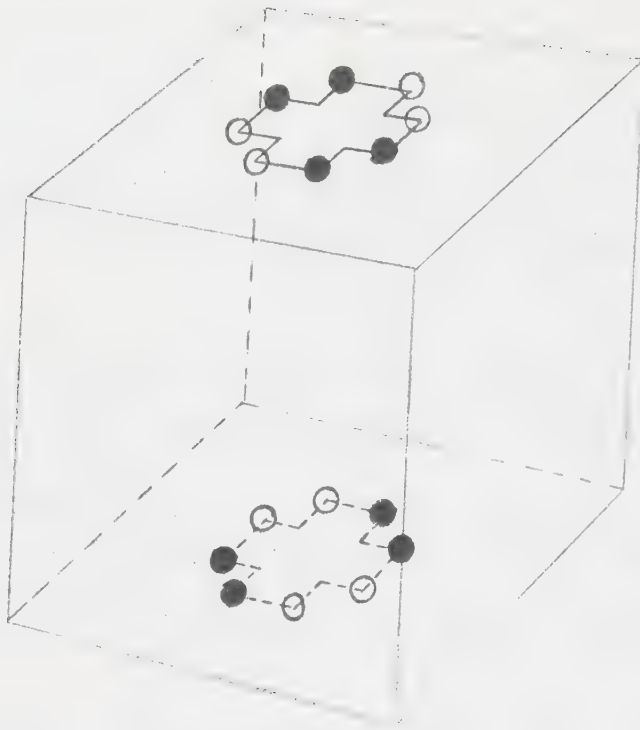


Fig.24 La fonction $|j->$

Dès lors, la fonction de base $|2->$ de Γ_2^- s'écrit:

$$|2-> = \frac{1}{\sqrt{3}} [|\alpha-> + |\beta-> + |j->]$$

8. Représentation Γ_3^- (2 dimensions)

Nous allons procéder dans ce cas de manière identique à Γ_3^+ , en posant :

$$\begin{aligned} |v_1-> &= \frac{1}{\sqrt{2}} [|\alpha-> - |\beta->] \\ |v_2-> &= \frac{1}{\sqrt{6}} [2|j-> - |\alpha-> - |\beta->] \end{aligned}$$

où α_- , β_- et j_- sont les fonctions définies ci-dessus.

Pour chercher $|u_1->$ et $|u_2->$, nous ferons agir l'opérateur C_2 sur $|v_1->$ et $|v_2->$, mais posons auparavant:

$$|\alpha'_{-}> = \frac{1}{4} [-11> + 14> - 15> + 18> - 117> + 120> - 121> + 124> \\ - 119> - 112> + 113> - 116> + 125> - 128> + 129> - 132>]$$

$$|\beta'_{-}\rangle = \frac{1}{4} [|2\rangle - |3\rangle + |6\rangle - |7\rangle + |18\rangle - |19\rangle + |22\rangle - |23\rangle \\ - |10\rangle + |11\rangle - |14\rangle + |15\rangle - |26\rangle + |27\rangle - |30\rangle + |31\rangle]$$

$$|\beta'_{-}\rangle = \frac{1}{4} [-|33\rangle + |34\rangle - |35\rangle + |36\rangle - |37\rangle + |38\rangle - |39\rangle + |40\rangle \\ + |41\rangle - |42\rangle + |43\rangle - |44\rangle + |45\rangle - |46\rangle + |47\rangle - |48\rangle]$$

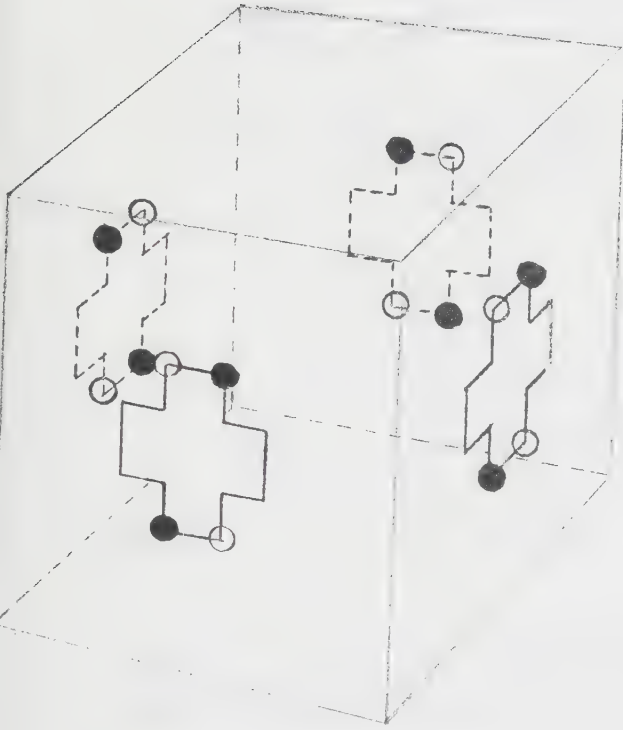


Fig.25 La fonction $|\beta'_{-}\rangle$

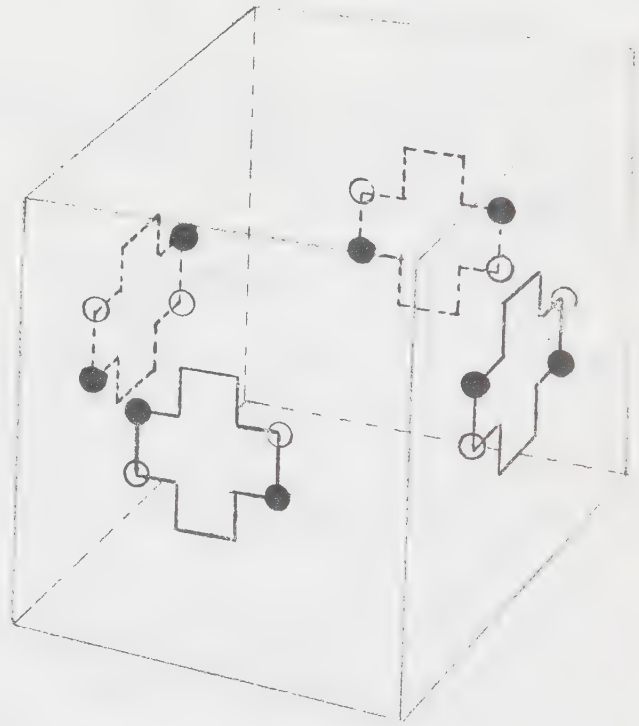


Fig.26 La fonction $|\alpha_{-}\rangle$

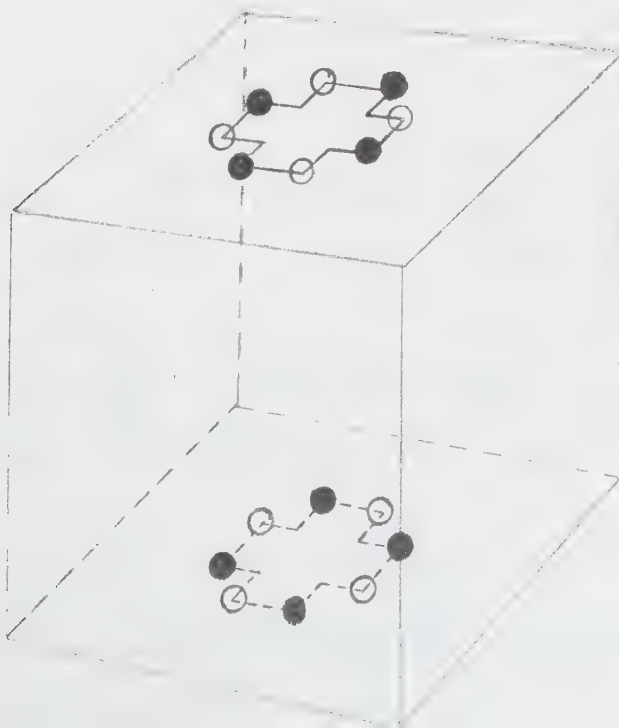


Fig.27 La fonction $|\beta'_{-}\rangle$

D'où, en appliquant C_3 :

$$C_3|\alpha_{-}\rangle = \frac{1}{2} [|\beta_{-}\rangle - |\beta'_{-}\rangle + |j_{-}\rangle + |j'_{-}\rangle]$$

$$C_3|\beta_{-}\rangle = \frac{1}{2} [|\alpha_{-}\rangle + |\alpha'_{-}\rangle + |j_{-}\rangle - |j'_{-}\rangle]$$

$$C_3|j_{-}\rangle = \frac{1}{2} [|\alpha_{-}\rangle - |\alpha'_{-}\rangle + |\beta_{-}\rangle + |\beta'_{-}\rangle]$$

par suite:

$$C_3|v_1\rangle = \frac{1}{2\sqrt{2}} [-(|\alpha_{-}\rangle - |\beta_{-}\rangle) - (|\alpha'_{-}\rangle + |\beta'_{-}\rangle - 2|j'_{-}\rangle)]$$

et à l'aide de (2.5) :

$$|u_1\rangle = -\frac{1}{\sqrt{6}} [2|j'_{-}\rangle - |\alpha'_{-}\rangle - |\beta'_{-}\rangle]$$

On a de la même manière :

$$C_3|v_2\rangle = \frac{1}{2\sqrt{6}} [-(2|j_{-}\rangle - |\alpha_{-}\rangle - |\beta_{-}\rangle) - 3(|\alpha'_{-}\rangle - |\beta'_{-}\rangle)]$$

et

$$|u_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\alpha'_{-}\rangle - |\beta'_{-}\rangle]$$

9. Représentation Γ_4^- (3 dimensions)

On a les fonctions de base suivantes :

$$|Z_1\rangle = \frac{1}{4} [|21\rangle + |34\rangle + |25\rangle + |36\rangle + |37\rangle + |38\rangle + |39\rangle + |40\rangle \\ - |41\rangle - |42\rangle - |43\rangle - |44\rangle - |45\rangle - |46\rangle - |47\rangle - |48\rangle]$$

$$|Z_2\rangle = \frac{1}{4} [|2\rangle + |3\rangle - |6\rangle - |7\rangle + |18\rangle + |19\rangle - |22\rangle - |23\rangle \\ + |40\rangle + |41\rangle - |44\rangle - |45\rangle + |26\rangle + |27\rangle - |30\rangle - |31\rangle]$$

$$|Z_3-\rangle = \frac{1}{4} \left[|1\rangle + |4\rangle - |5\rangle - |8\rangle + |17\rangle + |20\rangle - |21\rangle - |24\rangle \right. \\ \left. + |9\rangle + |12\rangle - |13\rangle - |16\rangle + |25\rangle + |28\rangle - |29\rangle - |32\rangle \right]$$

qui sont représentées ci-dessous:

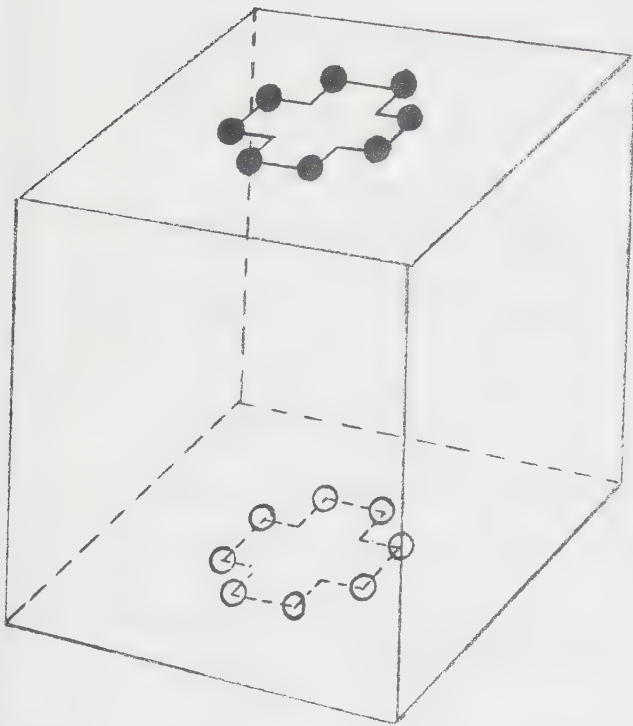


Fig.28 La fonction $|Z_1-\rangle$

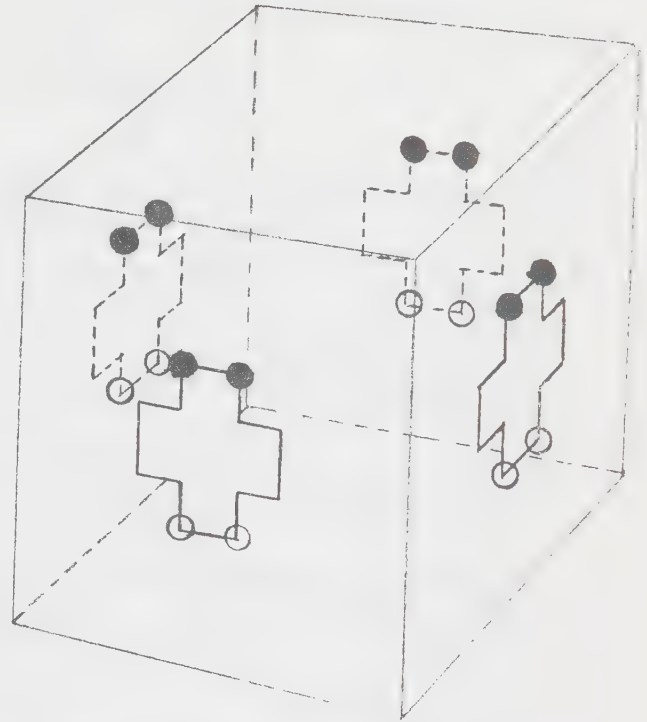


Fig.29 La fonction $|Z_2-\rangle$

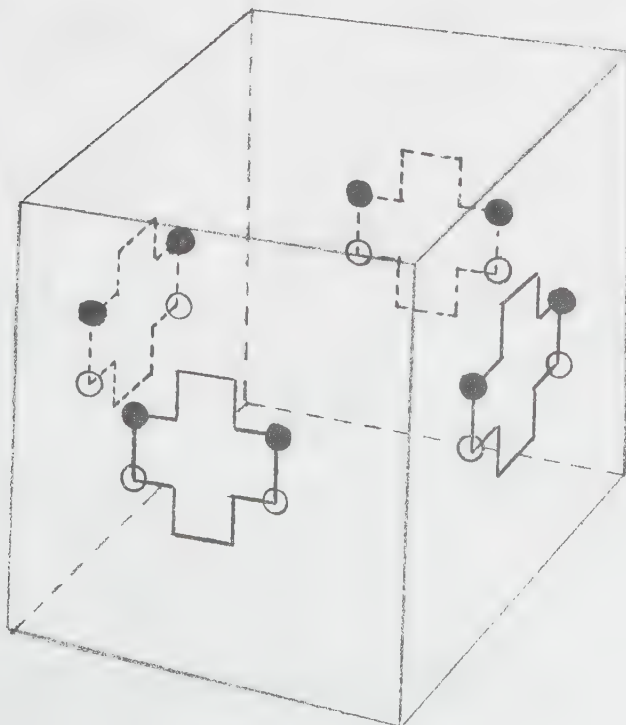


Fig.30 La fonction $|Z_3-\rangle$

10. Représentation Γ_5^- (3 dimensions)

Les trois fonctions de base $|a_{1-}\rangle$, $|a_{2-}\rangle$ et $|a_{3-}\rangle$ pour les trois représentations Γ_5^- s'écrivent :

$$|a_{1-}\rangle = \frac{1}{4} \left[-|33\rangle + |34\rangle + |35\rangle - |36\rangle - |37\rangle + |38\rangle + |39\rangle - |40\rangle \right. \\ \left. + |41\rangle - |42\rangle - |43\rangle + |44\rangle + |45\rangle - |46\rangle - |47\rangle + |48\rangle \right]$$

$$|a_{2-}\rangle = \frac{1}{4} \left[|2\rangle + |3\rangle - |6\rangle - |7\rangle - |18\rangle - |19\rangle + |22\rangle + |23\rangle \right. \\ \left. + |10\rangle + |11\rangle - |14\rangle - |15\rangle - |26\rangle - |27\rangle + |30\rangle + |31\rangle \right]$$

$$|a_{3-}\rangle = \frac{1}{4} \left[|17\rangle + |14\rangle - |15\rangle - |18\rangle - |17\rangle - |20\rangle + |21\rangle + |24\rangle \right. \\ \left. + |19\rangle + |12\rangle - |13\rangle - |16\rangle - |25\rangle - |28\rangle + |29\rangle + |32\rangle \right]$$

Elles se représentent graphiquement de la manière suivante:

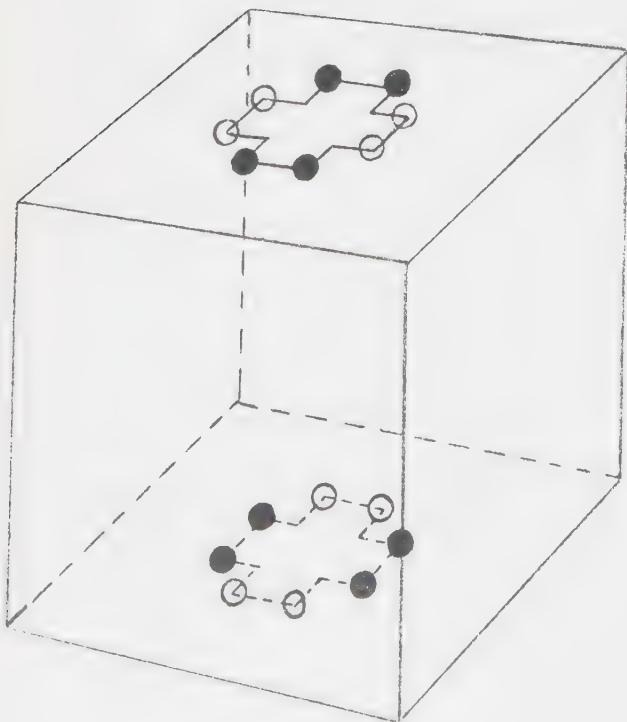


Fig. 31 La fonction $|a_{1-}\rangle$

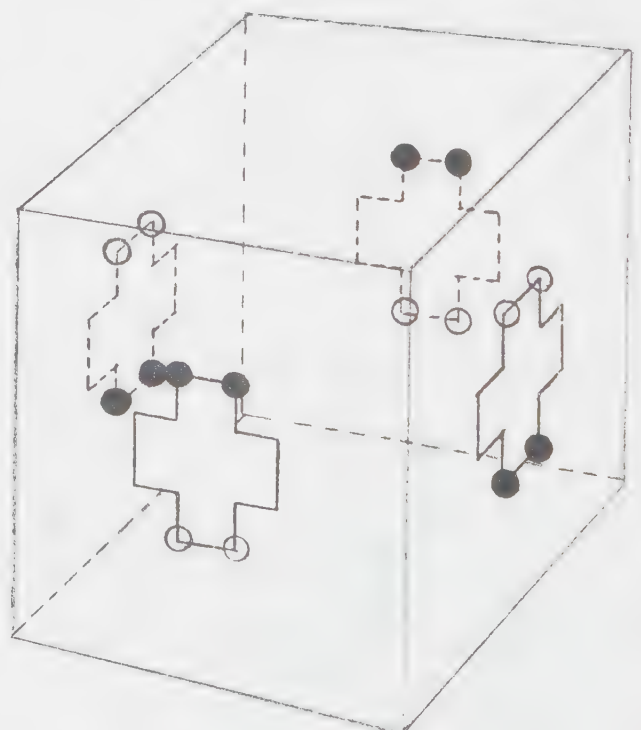


Fig. 32 La fonction $|a_{2-}\rangle$

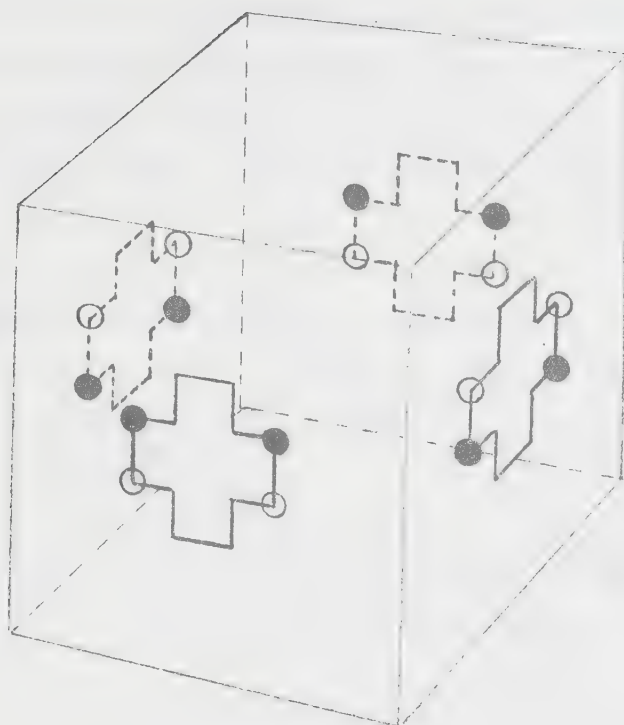


Fig.33 La fonction $|a_{3-}\rangle$

Dans la paragraphe suivant, nous allons utiliser ces résultats pour en déduire les fonctions d'onde LCAO des différentes couches de voisins Mg^+ .

2.2 Fonctions d'onde LCAO des voisins Mg^{2+} .

L'oxyde de magnésium, ou MgO , possède un réseau cristallin de type $NaCl$, c'est-à-dire comprenant deux réseaux cubiques faces centrées (l'un de Mg^{2+} , l'autre de O^{2-}) décalés d'une demi longueur d'arête (voir fig. 34).

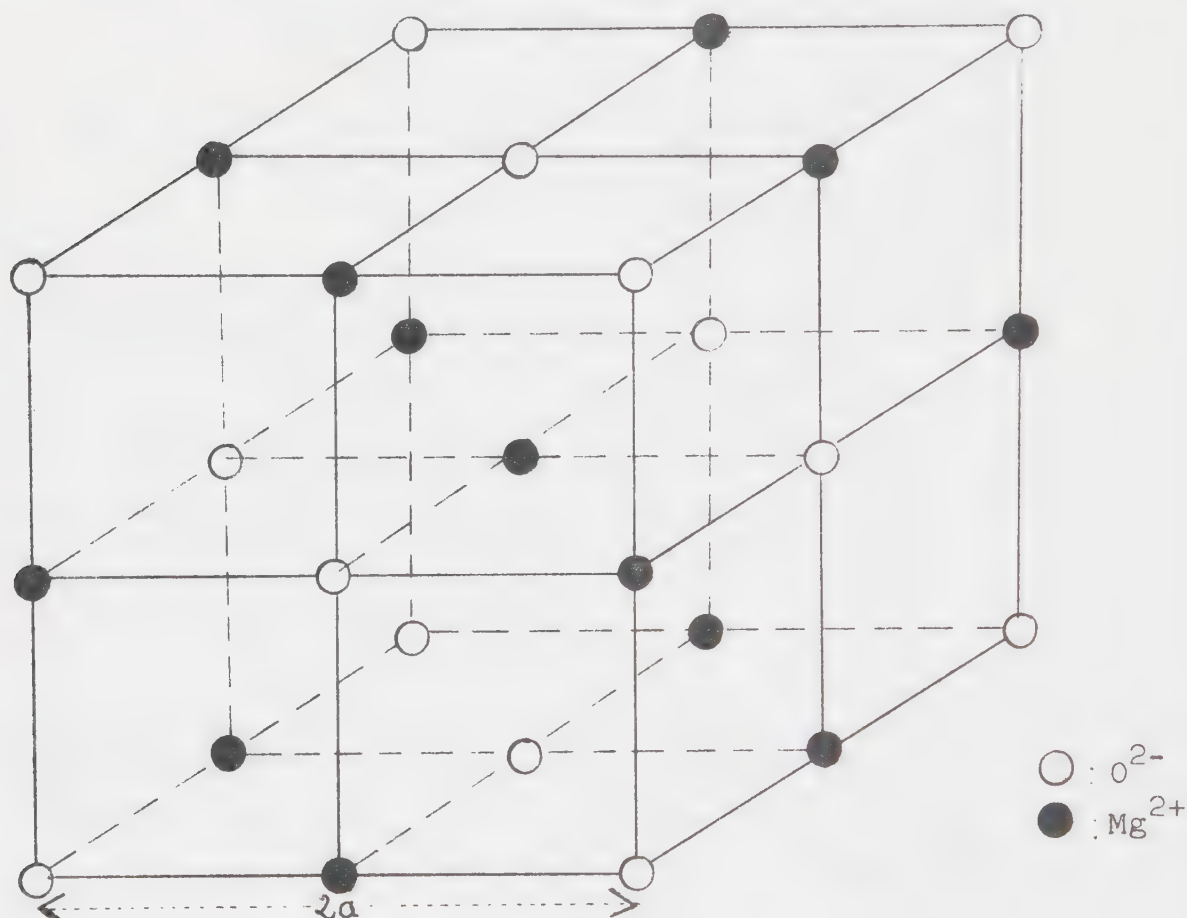


Fig. 34 Le réseau cristallin de MgO .

Chaque ion est entouré de six proches voisins de signe contraire et la distance réticulaire a vaut, d'après R. W. G. WYCKOFF⁽¹⁹⁾ $2.10 \text{ \AA}$. Dans un tel édifice cristallin, l'ion paramagnétique se substitue au cation Mg^{2+} . Il se trouve donc au centre d'un octaèdre d'anions O^{2-} , ainsi que d'un cube comportant 12 cations Mg^{2+} au milieu des arêtes.

Notre but dans cette partie est de trouver les fonctions d'onde LCAO des différentes couches de voisins Mg, en tenant compte des recouvrements entre les fonctions 3s des atomes intervenant dans les combinaisons linéaires. Il est à remarquer que nous partons de cations Mg^+ et non Mg^{2+} pour construire ces fonctions, étant donné qu'un électron passe sur une orbitale 3s par anti-transfert de charge et réduit ainsi d'une unité la charge du cation Mg^{2+} . Nous utiliserons la fonction 3s de Mg^+ du type Hartree-Fock obtenue par A.L. MERTS et M.D. TORREY⁽²⁰⁾ par une méthode SCF et dont la partie radiale s'écrit :

$$(2.6) \quad R_{3s}(r) = -1.1216324e^{-27.405857r} + 1.3674618e^{-26.089883r} \\ + 4.3470709e^{-8.8595260r} - 4.2777292re^{-3.1744711r} \\ - 7.3875057re^{-5.2932260r} + 0.78602639r^2e^{-1.5157630r} \\ + 0.40623701r^2e^{-1.1302167r}$$

cependant que la fonction atomique complète s'écrit:

$$(2.7) \quad \chi_{3s} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} R_{3s}(r)$$

R.S. MULLIKEN, C.A. RIEKE, D. ORLOFF et H. ORLOFF⁽²¹⁾ ont développé une méthode pour évaluer les intégrales de recouvrement $S(\chi_a, \chi_b)$ entre orbitales atomiques du type Slater, et cette technique peut facilement être étendue à des fonctions du type (2.7), à condition d'avoir recours à la calculatrice électronique. On trouvera au chapitre 4 une description du type de programme utilisé dans ce but.

Les résultats sont les suivants :

Distance Mg^+-Mg^+	$S(\gamma_{3s}, \gamma_{3s})$
$\sqrt{2} \cdot a$	0.268
$2a$	0.080
$\sqrt{6} \cdot a$	0.026
$2\sqrt{2} \cdot a$	0.009

(2.8)

avec $a = 2.10 \text{ \AA}$

Les recouvrements entre deux orbitales atomiques dont les centres sont distants de plus de $2\sqrt{2}a$ ont été négligés.

Envisageons successivement le cas de chaque couche de voisins.

1. Premiers voisins.

Comme on le voit (Fig.35) il s'agit de 12 cations Mg^+ situés à une distance $\sqrt{2}a$ de l'ion paramagnétique.

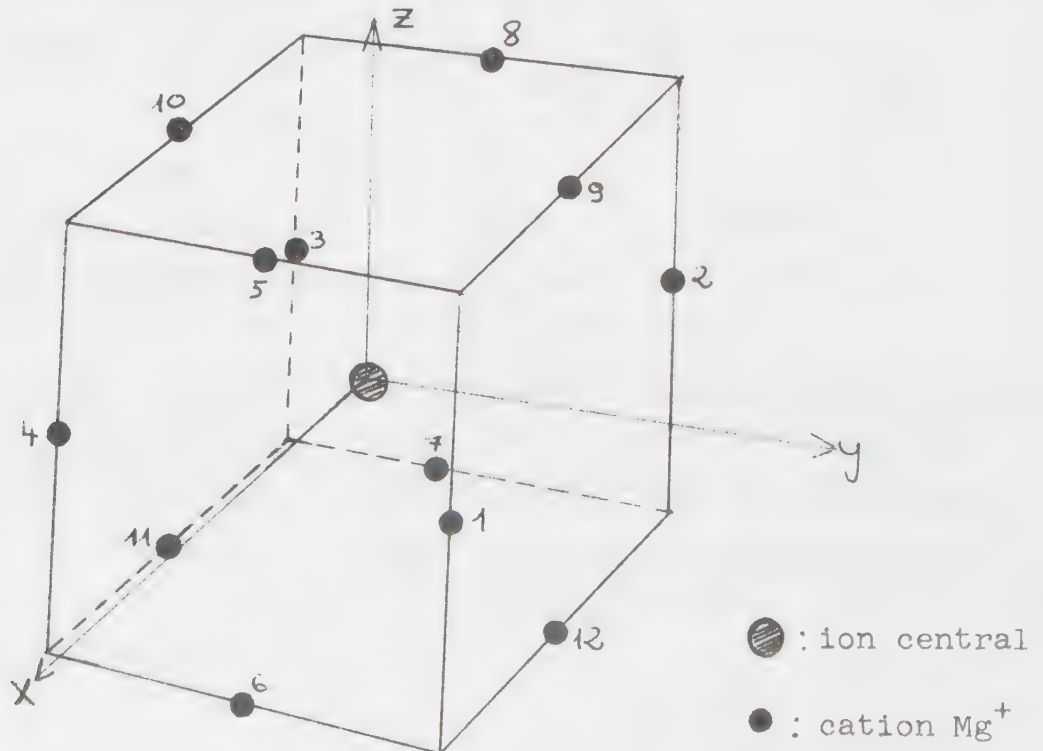


Fig.35 Les premiers voisins Mg^+ .

La représentation formée de ces 12 fonctions s se décompose selon les représentations irréductibles suivantes :

$$\Gamma_1^+ + \Gamma_3^+ + \Gamma_5^+ + \Gamma_4^- + \Gamma_5^-$$

Seules les représentations Γ_3^+ et Γ_5^+ nous intéressent, puisque, ainsi qu'on l'a vu dans la partie (1.3.2), ce sont les seules qui ont de l'importance dans les configurations d'anti-transfert. Nous en donnons ci-dessous les fonctions de base, que l'on obtient en utilisant les résultats du paragraphe (2.1). Il suffit en effet de déformer la croix portant 8 centres (Fig.7) de manière à obtenir, pour chaque face, la position des atomes donnée par la figure 35. Ces fonctions sont de plus normées à 1, en tenant compte des recouvrements atomiques (2.8).

Représentation Γ_3^+

(2.9)

$$|u\rangle = 0.265747 \left[2|1\rangle + 2|3\rangle + 2|2\rangle + 2|4\rangle - |5\rangle - |6\rangle - |7\rangle - |8\rangle - |9\rangle - |10\rangle - |11\rangle - |12\rangle \right]$$

$$|v\rangle = -0.463839 \left[|5\rangle + |7\rangle + |6\rangle + |8\rangle - |9\rangle - |10\rangle - |11\rangle - |12\rangle \right]$$

Représentation Γ_5^+

$$|a\rangle = 0.542645 \left[|1\rangle + |3\rangle - |2\rangle - |4\rangle \right]$$

$$|b\rangle = 0.542645 \left[|5\rangle + |7\rangle - |6\rangle - |8\rangle \right]$$

$$|c\rangle = 0.542645 \left[|9\rangle + |11\rangle - |10\rangle - |12\rangle \right]$$

(2.10)

2. Seconds voisins.

Les seconds voisins Mg^+ sont disposés aux sommets d'un octaèdre, à distance $2a$ de l'ion central (fig.36).

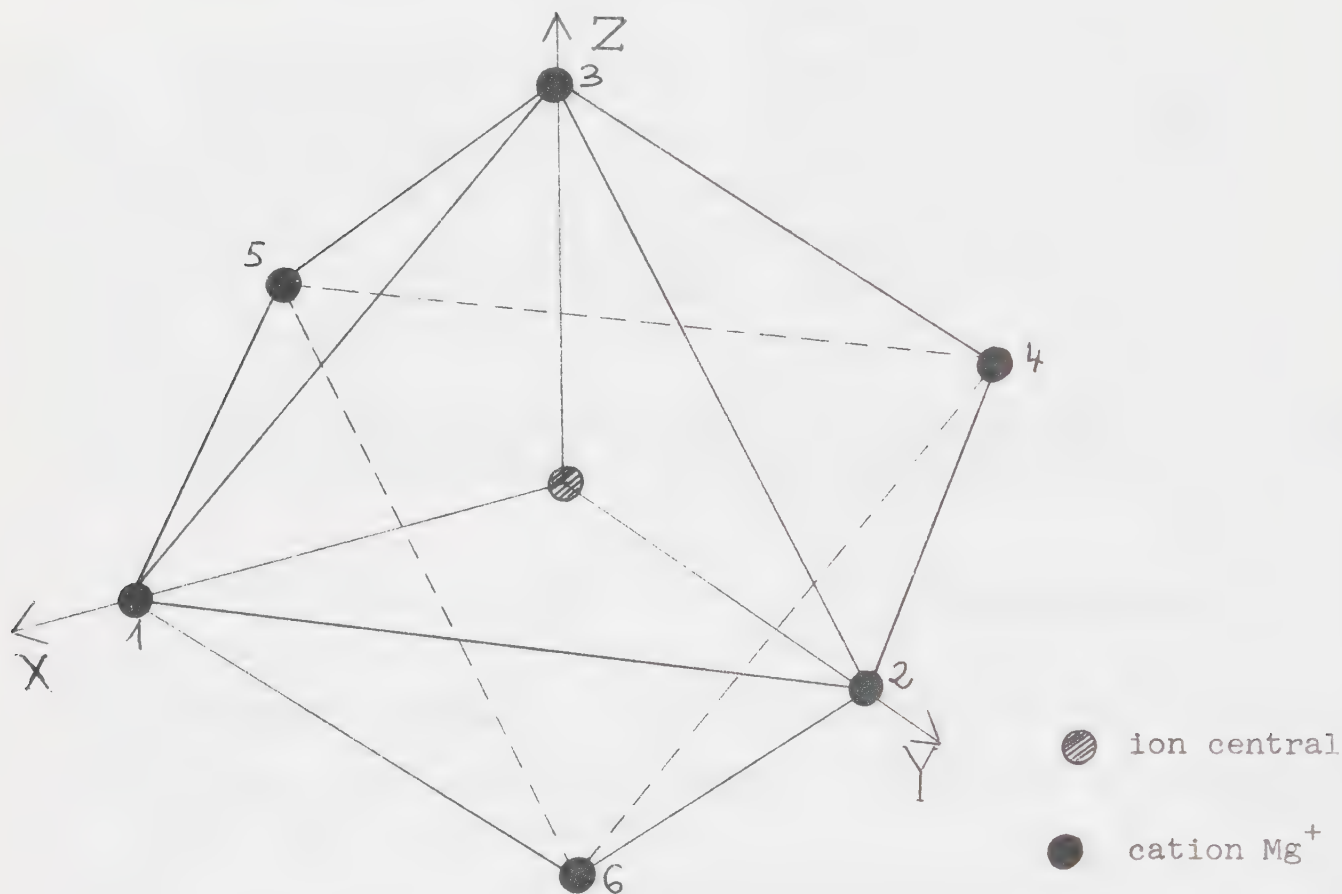


Fig.36 Les seconds voisins Mg^+

Ils donnent lieu aux représentations irréductibles $\Gamma_1^+ + \Gamma_3^+ + \Gamma_4^-$

La représentation Γ_3^+ possède les fonctions de base suivantes:

$$\begin{aligned} |u\rangle &= 0.291309 [2|3\rangle + 2|6\rangle - |1\rangle - |4\rangle - |2\rangle - |5\rangle] \\ |v\rangle &= 0.504562 [|1\rangle + |4\rangle - |2\rangle - |5\rangle] \end{aligned} \quad (2.11)$$

Ainsi, les seconds voisins ne pourront prendre part qu'à des OM faisant intervenir les orbitales ψ de l'ion central.

3. Les troisièmes voisins Mg^+ .

Les troisièmes voisins sont au nombre de 24. Ils sont situés en carré sur chaque face d'un cube de côté $4a$ et centré sur l'ion paramagnétique (Fig. 37).

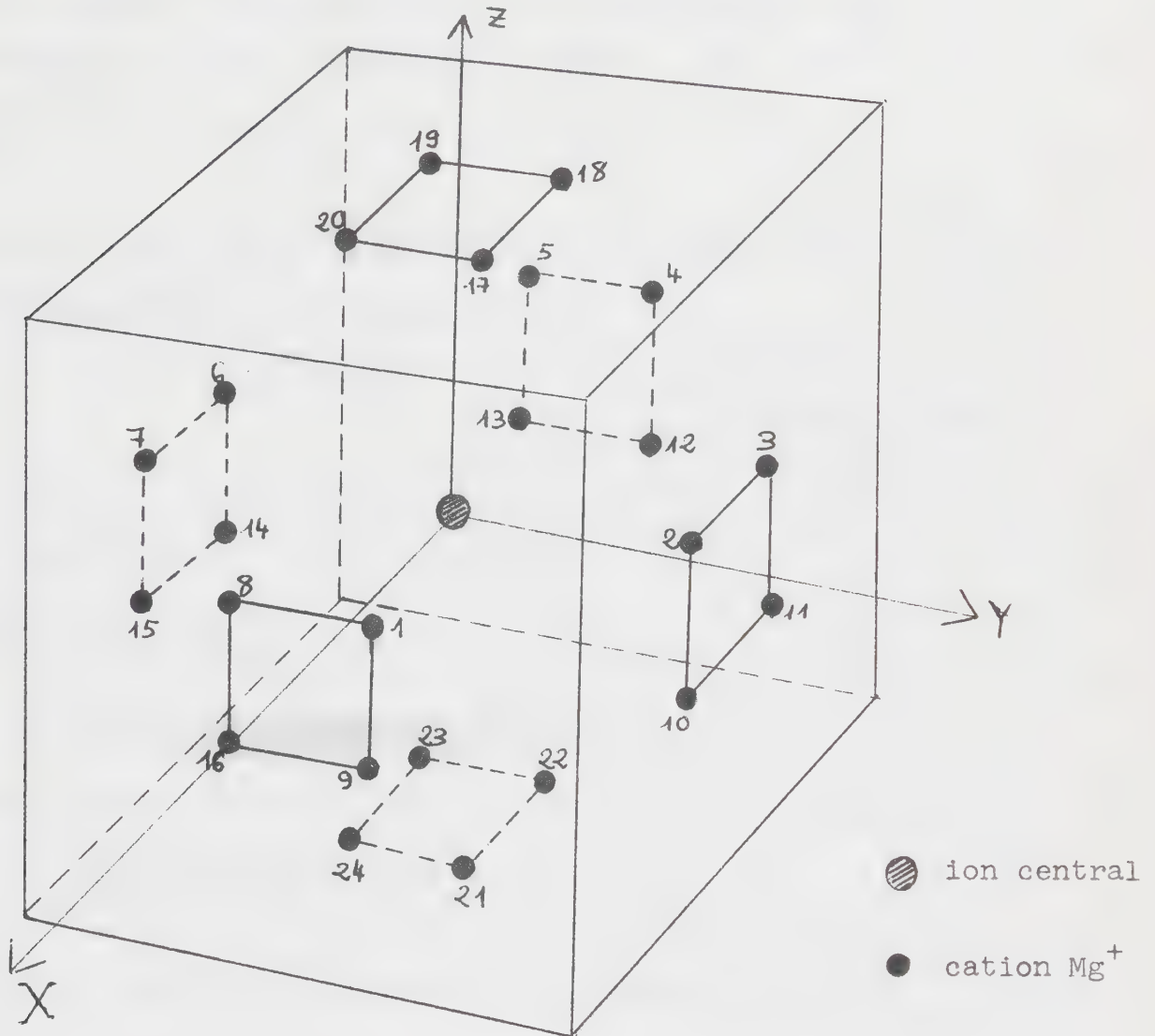


Fig.37 Les troisièmes voisins Mg^+

On déduit de la partie (2.1) les représentations irréductibles auxquelles ils donnent lieu ainsi que les fonctions de base de ces représentations en passant de la croix sur chaque face (Fig7) à un carré, c'est-à-dire en identifiant 1 et 2, 3 et 4, etc. Ils engendrent ainsi les représentations :

$$\Gamma_1^+ + \Gamma_2^- + \Gamma_3^+ + \Gamma_3^- + \Gamma_4^+ + 2\Gamma_4^- + 2\Gamma_5^+ + \Gamma_5^-$$

Les fonctions de base des représentations Γ_3^+ et Γ_5^+ s'écrivent, en tenant compte des recouvrements atomiques :

Représentation Γ_3^+

(2.12)

$$|u\rangle = 0.156464 \left[2|17\rangle + 2|18\rangle + 2|19\rangle + 2|20\rangle + 2|21\rangle + 2|22\rangle \right. \\ \left. + 2|23\rangle + 2|24\rangle - |17\rangle - |2\rangle - |3\rangle - |4\rangle - |5\rangle - |6\rangle - |7\rangle \right. \\ \left. - |8\rangle - |9\rangle - |10\rangle - |11\rangle - |12\rangle - |13\rangle - |14\rangle - |15\rangle - |16\rangle \right]$$

$$|v\rangle = 0.267874 \left[|1\rangle - |2\rangle - |3\rangle + |4\rangle + |5\rangle - |6\rangle - |7\rangle + |8\rangle \right. \\ \left. + |9\rangle - |10\rangle - |11\rangle + |12\rangle + |13\rangle - |14\rangle - |15\rangle + |16\rangle \right]$$

Représentations Γ_5^+

(2.13)

$$|a_1\rangle = 0.220885 \left[|1\rangle + |2\rangle - |3\rangle - |4\rangle + |5\rangle + |6\rangle - |7\rangle - |8\rangle \right. \\ \left. + |9\rangle + |10\rangle - |11\rangle - |12\rangle + |13\rangle + |14\rangle - |15\rangle - |16\rangle \right]$$

$$|b_1\rangle = 0.225143 \left[|1\rangle + |2\rangle - |3\rangle - |4\rangle - |5\rangle - |6\rangle + |7\rangle + |8\rangle \right. \\ \left. - |9\rangle - |10\rangle + |11\rangle + |12\rangle + |13\rangle + |14\rangle - |15\rangle - |16\rangle \right]$$

$$|c_1\rangle = 0.241346 \left[|1\rangle + |2\rangle + |3\rangle + |4\rangle - |5\rangle - |6\rangle - |7\rangle - |8\rangle \right. \\ \left. - |9\rangle - |10\rangle - |11\rangle - |12\rangle + |13\rangle + |14\rangle + |15\rangle + |16\rangle \right]$$

(2.14)

$$|a_2\rangle = 0.388708 \left[|17\rangle - |18\rangle + |19\rangle - |20\rangle + |21\rangle - |22\rangle + |23\rangle - |24\rangle \right]$$

$$|b_2\rangle = 0.355133 \left[|17\rangle - |18\rangle - |19\rangle + |20\rangle - |21\rangle + |22\rangle + |23\rangle - |24\rangle \right]$$

$$|c_2\rangle = 0.355133 \left[|17\rangle + |18\rangle - |19\rangle - |20\rangle - |21\rangle - |22\rangle + |23\rangle + |24\rangle \right]$$

4. Les quatrièmes voisins Mg^+ .

Les quatrièmes voisins sont au nombre de 12. Ils sont situés au milieu des arêtes d'un cube de côté $4a$. Ils sont donc dans une position analogue à celle des premiers voisins, mais sur un cube de côté double. Nous conserverons donc pour eux la numérotation de la figure 35. Comme les premiers voisins, ils donnent lieu aux représentations:

$$\Gamma_1^+ + \Gamma_3^+ + \Gamma_4^- + \Gamma_5^+ + \Gamma_5^-$$

dont les fonctions de base s'écrivent, pour Γ_3^+ et Γ_5^+ :

Représentation Γ_3^+

(2.15)

$$|u\rangle = 0.205360 [2|1\rangle + 2|3\rangle + 2|2\rangle + 2|4\rangle - |5\rangle - |6\rangle - |7\rangle - |8\rangle - |9\rangle - |10\rangle - |11\rangle - |12\rangle]$$

$$|v\rangle = 0.356779 [|5\rangle + |7\rangle + |6\rangle + |8\rangle - |9\rangle - |10\rangle - |11\rangle - |12\rangle]$$

Représentation Γ_5^+

$$|a\rangle = 0.5 [|1\rangle + |3\rangle - |2\rangle - |4\rangle]$$

$$|b\rangle = 0.5 [|5\rangle + |7\rangle - |6\rangle - |8\rangle]$$

$$|c\rangle = 0.5 [|9\rangle + |11\rangle - |10\rangle - |12\rangle]$$

(2.16)

5. Les cinquièmes voisins Mg^+ .

Les cinquièmes voisins, au nombre de 24, sont situés sur les faces d'un cube de côté $6a$, comme le montre la figure 38. Ils engendrent les représentations irréductibles suivantes :

$$\Gamma_1^+ + \Gamma_2^+ + 2\Gamma_3^+ + \Gamma_4^+ + 2\Gamma_4^- + \Gamma_5^+ + 2\Gamma_5^-$$

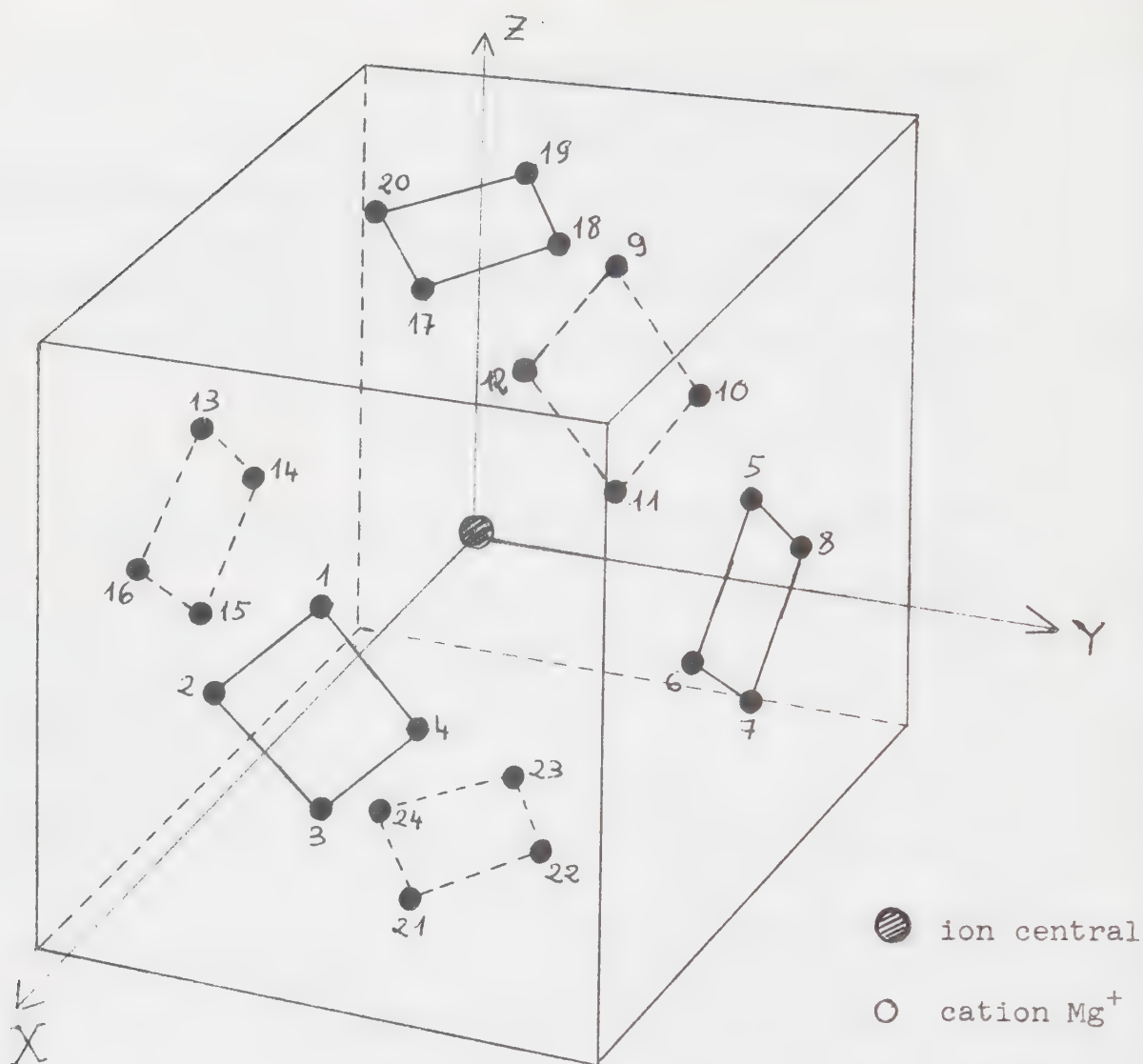


Fig.38 Les cinquièmes voisins Mg^+

Les fonctions de base des représentations Γ_3^+ et Γ_5^+ s'écrivent :
Représentations Γ_3^+

(2.17)

$$\begin{aligned}
 |u_1\rangle &= 0.931560 \left[|1\rangle + |15\rangle + |9\rangle + |13\rangle + |3\rangle + |7\rangle + |11\rangle + |15\rangle \right. \\
 &\quad \left. - |2\rangle - |4\rangle - |6\rangle - |8\rangle - |10\rangle - |12\rangle - |14\rangle - |16\rangle \right] \\
 |v_1\rangle &= 0.108915 \left[2|17\rangle + 2|19\rangle - 2|18\rangle - 2|20\rangle + 2|21\rangle + 2|23\rangle - 2|22\rangle \right. \\
 &\quad - 2|24\rangle - |2\rangle - |4\rangle + |6\rangle + |8\rangle - |10\rangle - |12\rangle + |14\rangle + |16\rangle \\
 &\quad \left. + |17\rangle + |3\rangle - |5\rangle - |7\rangle + |9\rangle + |11\rangle - |13\rangle - |15\rangle \right]
 \end{aligned}$$

(2.18)

$$\begin{aligned}
 |u_2\rangle &= 0.113648 \left[2|17\rangle + 2|18\rangle + 2|19\rangle + 2|20\rangle + 2|21\rangle + 2|22\rangle \right. \\
 &\quad + 2|23\rangle + 2|24\rangle - |1\rangle - |2\rangle - |3\rangle - |4\rangle - |5\rangle - |6\rangle - |7\rangle \\
 &\quad \left. - |8\rangle - |9\rangle - |10\rangle - |11\rangle - |12\rangle - |13\rangle - |14\rangle - |15\rangle - |16\rangle \right] \\
 |v_2\rangle &= 0.196667 \left[|1\rangle + |2\rangle + |3\rangle + |4\rangle - |5\rangle - |6\rangle - |7\rangle - |8\rangle + |9\rangle \right. \\
 &\quad \left. + |10\rangle + |11\rangle + |12\rangle - |13\rangle - |14\rangle - |15\rangle - |16\rangle \right]
 \end{aligned}$$

Représentation Γ_5^+

(2.19)

$$\begin{aligned}
 |a\rangle &= 0.366815 \left[|4\rangle + |6\rangle - |8\rangle - |10\rangle + |12\rangle + |14\rangle - |16\rangle - |2\rangle \right] \\
 |b\rangle &= 0.366815 \left[|1\rangle + |17\rangle - |19\rangle - |9\rangle + |11\rangle + |23\rangle - |21\rangle - |3\rangle \right] \\
 |c\rangle &= 0.366815 \left[|18\rangle + |5\rangle - |7\rangle - |22\rangle + |24\rangle + |15\rangle - |13\rangle - |20\rangle \right]
 \end{aligned}$$

C H A P I T R E 3

LA METHODE WOLFSBERG-HELMHOLZ APPLIQUEE AUX IONS

DU GROUPE DU FER DANS MgO.

3.1 Détermination de la charge effective des ions du groupe du Fer dans MgO.

Dans la partie 3.1 nous déterminerons la charge effective des ions du groupe du Fer dans MgO par un calcul auto-cohérent utilisant la méthode Wolfsberg-Helmholz (abrégée par la suite W-H) pour obtenir les fonctions d'onde LCAO-MO, ainsi que celle de R.S. MULLIKEN⁽²³⁾ qui permet de connaître la population électronique d'une fonction d'onde LCAO-MO. On montre ainsi que la charge positive de l'ion central est abaissée, ce qui est normal puisque du fait de la forte covalence entre l'ion central et les ligandes O^{2-} , les électrons qui remplissent les orbitales liantes sont partiellement présents sur l'ion central.

Nous négligerons dans ce calcul le rôle des cations Mg^{2+} , car à cause de la faible covalence entre eux et l'ion central, ils n'interviennent que de manière relativement faible dans la LCAO-MO située en majeure partie sur l'ion et ne peuvent ainsi modifier sensiblement la charge centrale.

On trouve ainsi que l'ion Fe^{3+} , pour lequel la covalence est la plus marquée, voit sa charge ramenée à +2.3, cependant que celle de Mn^{2+} passe à +1.85 et que celle de l'ion Cr^{+} reste pratiquement inchangée. Mais voyons en détail la méthode utilisée.

3.1.1 La méthode Wolfsberg-Helmholz.

Il s'agit d'une méthode LCAO-MO semi-empirique permettant de trouver les énergies d'un système d'orbitales moléculaires, ainsi que

les coefficients des orbitales atomiques contenues dans chaque orbitale moléculaire(OM) et consistant à résoudre l'équation séculaire :

$$\boxed{|H_{ij} - S_{ij}E| = 0} \quad (3.1)$$

où S_{ij} est le recouvrement entre la ième et la jème orbitale atomique pure

H_{ij} est l'élément de matrice correspondant de l'hamiltonien W-H, avec

H_{ii} = électronégativité de la ième orbitale

$$H_{ij} = k_{ij}S_{ij}(H_{ii} + H_{jj})/2$$

où k_{ij} est une constante pouvant prendre des valeurs comprises entre 1 et 2.5 et qui sont en général différentes pour des liaisons σ et π

La première étape consiste à regrouper les orbitales atomiques de même type en orbitales de symétrie, ce qui transforme le système (3.1) en un produit de déterminants (3.1bis) :

$$\boxed{|\mathcal{H}_{ij} - \Delta_{ij}E| = 0} \quad (3.1bis)$$

où Δ_{ij} est l'intégrale de recouvrement de groupe entre la ième et la jème orbitale de symétrie

$$\mathcal{H}_{ii} = N_i^2 \left[nH_{ii} + \sum_{\ell=1}^n \sum_{m \neq i}^n c_{\ell} c_m k_{ii} S(y_{\ell}, y_m) H_{ii} \right]$$

en supposant que cette fonction de symétrie est de la forme $N_i \sum_{\ell=1}^n c_{\ell} y_{\ell}$ où N_i est un facteur de normalisation

$$\text{et } \mathcal{H}_{ij} = k_{ij} \Delta_{ij} (H_{ii} + H_{jj})/2$$

On voit que cette première étape fait apparaître des valeurs dia-

gonales k_{ii} qui interviennent lors du calcul de l'élément de matrice de $\mathcal{H}$ entre deux fonctions situées sur des centres différents.

Une des principales difficultés de la méthode W-H réside dans l'évaluation des éléments diagonaux H_{ii} car souvent on ne dispose pas de données expérimentales (spectres optiques ou UV) suffisantes.

La résolution du système (3.1bis) sous cette forme présente d'assez sérieuses difficultés de calcul en raison de la présence de E dans les éléments non-diagonaux. Nous avons tourné la difficulté en orthogonalisant de façon symétrique au préalable nos orbitales atomiques par la méthode de Löwdin⁽⁶⁾ (voir 3.1.2). L'hamiltonien W-H s'écrit alors dans une base orthonormée, ce qui transforme le système (3.1bis) en une recherche des valeurs propres et des vecteurs propres d'un nouvel hamiltonien $\mathcal{H}'$, appelé hamiltonien orthogonal.

3.1.2 La méthode d'orthogonalisation symétrique de Löwdin.

Soit N fonctions d'onde normées $|f_n\rangle$, correspondant chacune à une orbitale atomique(OA) ou une LCAO, linéairement indépendantes, mais non orthogonales.

La matrice métrique Δ du système, donnée par

$$\Delta_{mn} = \langle f_m | f_n \rangle$$

est hermitienne et définie positive, elle aura donc des valeurs propres toutes strictement positives.

On désire construire une nouvelle base de fonctions $|\varphi_n\rangle$, orthonormées, au moyen de la matrice A :

$$|\varphi_n\rangle = \sum_m |f_m\rangle A_{nm} \quad (3.2)$$

De plus, on soumet les $|\psi_n\rangle$ à la condition supplémentaire que la somme des carrés des distances dans l'espace de Hilbert entre les anciennes fonctions et les nouvelles :

$$\sum_{n=1}^N \|\psi_n - f_n\|^2 \quad (3.3)$$

soit minimale.

Construisons la matrice $\Delta^{-\frac{1}{2}}$ à partir de d , forme diagonalisée de Δ

$$d = U^+ \Delta U$$

Des 2^n matrices $d^{-\frac{1}{2}}$, on choisit celle dont tous les éléments sont positifs, et on obtient :

$$\boxed{\Delta^{-\frac{1}{2}} = U d^{-\frac{1}{2}} U^+} \quad (3.4)$$

Comme l'a montré Löwdin (loc.cit.), cette matrice répond à la condition (3.2). De plus, B.C. CARLSON et J.M. KELLER⁽²⁹⁾ ont montré qu'elle satisfait aussi la condition de minimum (3.3).

Ainsi $\Delta^{-\frac{1}{2}}$ est la matrice de transformation telle que :

$$\Delta^{-\frac{1}{2}} (\mathcal{H} - \Delta E) \Delta^{-\frac{1}{2}} = \mathcal{H}' - IE \quad (3.5)$$

où I est la matrice identité de dimension correspondante

Les énergies des OM seront donc données par les valeurs propres de $\mathcal{H}'$, et si V est un vecteur propre de $\mathcal{H}'$, les coefficients des orbitales atomiques dans l'OM correspondante seront donnés par les composantes du vecteur

$$\boxed{W = \Delta^{-\frac{1}{2}} \cdot V} \quad (3.6)$$

Nous avons utilisé pour ces différents calculs un programme spécialement conçu pour la calculatrice CDC 3800 et nous en verrons la description au chapitre 4.

3.1.3 La méthode de Mulliken pour évaluer la population électronique d'une fonction d'onde moléculaire LCAO-MO.

Mulliken (loc. cit.) a montré qu'à partir des coefficients LCAO d'une OM on peut obtenir une répartition statistique de la population électronique sur les différents atomes de l'orbitale, et que l'on peut ainsi en déduire la charge effective de chaque atome. Soit une OM ϕ_i donnée par

$$\phi_i = \sum_{r_k} C_{ir_k} \chi_{r_k} \quad (3.7)$$

où χ_{r_k} est une orbitale atomique pure ou une combinaison linéaire d'orbitales atomiques

et C_{ir_k} est le coefficient de cette orbitale dans l'OM

On montre alors que la population électronique partielle $N(i; r_k)$ de l'OA χ_{r_k} dans l'OM ϕ_i est donnée par

$$N(i; r_k) = N(i) C_{ir_k} \left[C_{ir_k} + \sum_{s_l \neq r_k} C_{is_l} S_{r_k s_l} \right] \quad (3.8)$$

où $N(i)$ est le nombre total d'électrons dans l'OM ϕ_i

$S_{r_k s_l}$ est l'intégrale de recouvrement entre les OA χ_{r_k} et χ_{s_l}

D'où, en appelant $N(i; k)$ la charge totale sur le k ème centre et provenant de l'OM ϕ_i :

$$N(i; k) = \sum_r N(i; r_k) \quad (3.9)$$

et la charge totale $N(k)$ du k ème centre, en tenant compte de toutes les OM auxquelles il participe, est donnée par:

$$\boxed{N(k) = \sum_i N(i; k)} \quad (3.10)$$

Pour chercher la charge effective d'un ion du groupe du Fer, il faut calculer la population électronique des OA $3d_j$ et $3d_\epsilon$ en tenant compte des OM j et ϵ auxquelles elles prennent part. Ainsi, en raisonnant avec des trous et non avec des électrons puis que la charge positive résulte des lacunes électroniques, on a les formules suivantes pour la charge de chaque ion:

$$\begin{array}{ll} \text{Cr :} & -4 + \bar{N}(j_a; 3d_{j_{Cr}}) + \bar{N}(\epsilon_a; 3d_{\epsilon_{Cr}}) \\ \text{Mn :} & -3 + \bar{N}(j_a; 3d_{j_{Mn}}) + \bar{N}(\epsilon_a; 3d_{\epsilon_{Mn}}) \\ \text{Fe :} & -2 + \bar{N}(j_a; 3d_{j_{Fe}}) + \bar{N}(\epsilon_a; 3d_{\epsilon_{Fe}}) \end{array} \quad (3.11)$$

où $\bar{N}(j_a; 3d_j)$ et $\bar{N}(\epsilon_a; 3d_\epsilon)$ est la charge respective due aux trous dans les orbitales antiliantes j_a et ϵ_a .

3.1.4 Méthode auto-cohérente et résultats.

Le principe de la méthode auto-cohérente consiste à partir de fonctions LCAO, celle de l'ion central correspondant à une charge donnée, et à chercher les OM par la technique W-H exposée dans la partie (3.1.1). Puis à partir de ces OM on calcule la charge de l'ion en utilisant les formules (3.11) de Mulliken et le calcul auto-cohérent est arrêté lorsqu'on retrouve la charge de départ pour l'ion.

Nous traiterons séparément le cas des OM ϵ_a et j_a , étant donné qu'elles appartiennent à deux représentations différentes.

Représentation Γ_3^+ (OM j_a)

L'hamiltonien W-H est dans ce cas à 3 dimensions, correspondant à l'OA $3d_j$ de l'ion central et aux LCAO $2p\sigma$ et $2s$ des ligandes O^{2-} . Les fonctions d'onde utilisées sont les suivantes :

Ion central

J.W. RICHARDSON, W.C. NIEUWPOORT, R.R. POWELL et W.F. EDGELL⁽²⁴⁾ ont calculé, sous forme analytique, les parties radiales des fonctions d'onde des atomes et des ions du groupe du Fer jusqu'à la charge +5. Ce sont des fonctions SCF du type Hartree-Fock à deux termes et qui s'écrivent sous la forme générale :

$$R_{3d} = C_1 r^2 e^{-\sum_1 r} + C_2 r^2 e^{-\sum_2 r} \quad (3.12)$$

On peut ainsi facilement interpoler linéairement sur les C_i et les $\sum_i$ si on désire connaître la fonction 3d d'un ion de charge fractionnaire. C'est ainsi que l'on obtient les fonctions normées suivantes pour les ions $Fe^{2.3+}$, $Mn^{1.85+}$ et Cr^+ dont les charges ont été calculées par notre méthode SCF :

$$(3.13) \quad \begin{array}{ll} Fe^{2.3+} : & R_{3d}(r) = 0.5703r^2 e^{-5.35r} + 0.5722r^2 e^{-2.26r} \\ Mn^{1.85+} : & R_{3d}(r) = 0.5446r^2 e^{-5.15r} + 0.6114r^2 e^{-2.07r} \\ Cr^+ : & R_{3d}(r) = 0.5060r^2 e^{-4.95r} + 0.6750r^2 e^{-1.80r} \end{array}$$

LCAO 2p₆ des ligandes O^{2-} .

Les fonctions de base normées de Γ_3^+ s'écrivent, en tenant compte des recouvrements entre fonctions atomiques:

$$(3.14) \quad \begin{array}{l} |2p6u\rangle = 0.309210 [-2|pz3\rangle + 2|pz6\rangle + |px1\rangle - |px4\rangle \\ \quad \quad \quad + |py2\rangle + |py5\rangle] \\ |2p6v\rangle = 0.535567 [-|px1\rangle + |px4\rangle + |py2\rangle - |py5\rangle] \end{array}$$

où la numérotation des ligandes est celle indiquée dans la figure 2.

La fonction d'onde 2p atomique que nous avons utilisée est celle du type Hartree-Fock donnée par R.E. WATSON⁽²⁷⁾;

$$(3.15) \quad R_{2p}(r) = 0.23355re^{-0.714r} + 0.35238re^{-3.412r} + 0.57342re^{-1.384r}$$

LCAO 2s des ligandes O^{2-} .

Les fonctions de base normées de Γ_3^+ s'écrivent:

$$(3.16) \quad |2su\rangle = 0.291805 [2|2s3\rangle + 2|2s6\rangle - |2s1\rangle - |2s4\rangle - |2s2\rangle - |2s5\rangle]$$

$$|2sv\rangle = 0.505421 [|2s1\rangle + |2s4\rangle - |2s2\rangle - |2s5\rangle]$$

avec la fonction 2s donnée aussi par Watson (loc. cit.) :

$$(3.17) \quad R_{2s}(r) = -0.24293e^{-7.70r} + 0.04718re^{-1.490r} + 0.40894re^{-2.803r} + 0.60735re^{-1.776r}$$

D'autre part H.H. JAFFE⁽²⁵⁾ et H.H. JAFFE et G.O. DOAK⁽²⁶⁾ ont établi les formules et donné les tables de recouvrement $S(2s, 3d\sigma)$, $S(2p\sigma, 3d\sigma)$ et $S(2p\pi, 3d\pi)$. Nous avons programmé ces formules pour l'ordinateur IBM 1620 (voir chap.4) afin de les adapter à des fonctions de Hartree-Fock.

Quant aux valeurs numériques des constantes $k_{3d\sigma, 2p\sigma}$ et $k_{3d\sigma, 2s}$, nous les avons calculées à partir des éléments de matrice donnés par S. SUGANO et R.G. SHULMAN⁽²⁸⁾ dans leur article sur la covalence dans $KNiF_3$ et elles sont données dans le tableau (3.18). Les valeurs des constantes $k_{2s, 2s}$ et $k_{2p\sigma, 2p\sigma}$, qui interviennent dans le calcul des éléments de matrice diagonaux de l'hamiltonien W-H, ont été fixées à 1.0, car nous tiendrons compte du rôle de la covalence entre ions O^{2-} sur l'énergie des niveaux 2s,

$2p\sigma$ et $2p\pi$, par le choix des électronégativités de ces niveaux. C'est le même raisonnement qui nous a conduit à la valeur +1.0 pour $k_{2p\sigma,2s}$. Cela revient à considérer que l'introduction de l'impureté paramagnétique dans le cristal ne change pas la nature des interactions entre les ions de la matrice et à n'introduire dans la méthode W-H que les nouvelles liaisons covalentes qui se forment entre l'ion central d'une part et les différentes orbitales de ligandes O^{2-} et voisins Mg^+ d'autre part. Ceci constitue un point de vue que nous avons respecté tout au cours de ce travail, ce qui explique que les seules constantes k différentes de l'unité sont celles faisant intervenir l'ion central.

$$\begin{array}{rcl}
 k_{3d\sigma,2p\sigma} & = & 2.15 \\
 k_{3d\sigma,2s} & = & 1.67 \\
 k_{2p\sigma,2s} & = & 1.0 \\
 k_{2s,2s} & = & 1.0 \\
 k_{2p\sigma,2p\sigma} & = & 1.0
 \end{array} \quad (3.18)$$

Représentation Γ_5^+ (OM ϵ_a)

L'hamiltonien W-H est dans ce cas à deux dimensions, correspondant à l'OA $3d\epsilon$ de l'ion central et à la LCAO $2p\pi$ des ligandes. Il n'y a pas dans ce cas de LCAO $2s$, car ainsi qu'on l'a vu dans la partie (2.2) un octaèdre de fonctions s n'engendre pas la représentation Γ_5^+ .

Les LCAO des ligandes $2p\pi$ s'écrivent dans ce cas :

$$\begin{array}{l}
 |2p\pi a\rangle = 0.463486 [|p_y1\rangle - |p_y4\rangle + |p_x2\rangle - |p_x5\rangle] \\
 |2p\pi b\rangle = 0.463486 [|p_x3\rangle - |p_x6\rangle + |p_z1\rangle - |p_z4\rangle] \\
 |2p\pi c\rangle = 0.463486 [|p_z2\rangle - |p_z5\rangle + |p_y3\rangle - |p_y6\rangle]
 \end{array} \quad (3.19)$$

avec les notations et la position des axes de la figure 2.

De plus, nous avons pris, en nous basant sur l'article de Sugano et Shulman (loc.cit.), la valeur de 1.4 pour $k_{3d\epsilon, 2p\pi}$ et pour les raisons exposées plus haut 1.0 pour $k_{2p\pi, 2p\pi}$.

Résultats.

1. Cas de l'ion $Fe^{2.3+}$

C.K. JØRGENSEN⁽³⁰⁾ estime à 9eV l'électronégativité de l'orbitale 3d de l'ion Fe^{3+} . De même, C.K. JØRGENSEN⁽³¹⁾ évalue à 12 eV l'électronégativité du niveau 2p(ϵ ou π) des ligandes O^{2-} et les tables de C.E. MOORE⁽³²⁾ donnent 28.125eV pour celle du niveau 2s. On obtient ainsi les matrices suivantes:

$$\Gamma_3^+$$

$$\Delta = \begin{array}{c|cc|c} & 3d\gamma & 2p\epsilon & 2s \\ \hline 3d\gamma & 1.0 & 0.14970 & 0.13301 \\ \hline 2p\epsilon & & 1.0 & -0.09867 \\ \hline 2s & & & 1.0 \end{array} \quad \mathcal{H} = \begin{array}{c|cc|c} & 3d\gamma & 2p\epsilon & 2s \\ \hline 3d\gamma & 9.0 & 3.21855 & 4.12326 \\ \hline 2p\epsilon & & 11.0 & 1.93026 \\ \hline 2s & & & 28.125 \end{array}$$

(3.20)

et le programme utilisant la méthode W-H donne les résultats suivants, en appelant E la forme diagonale de $\mathcal{H}$ et W la matrice dont les colonnes contiennent les vecteurs propres correspondants:

$$(3.21) \quad E = \begin{bmatrix} 7.08875 & 0.0 & 0.0 \\ & 11.75444 & 0.0 \\ & & 28.17261 \end{bmatrix} \quad W = \begin{bmatrix} -0.93148 & 0.42259 & 0.01710 \\ 0.56857 & 0.84410 & 0.04853 \\ 0.17409 & -0.02635 & 1.00107 \end{bmatrix}$$

$$\Gamma_5^+$$

$$(3.22) \quad \Delta = \begin{array}{c|cc|c} & 3d\epsilon & 2p\pi & \\ \hline 3d\epsilon & 1.0 & 0.11397 & \\ \hline 2p\pi & & 1.0 & \end{array} \quad \mathcal{H} = \begin{array}{c|cc|c} & 3d\epsilon & 2p\pi & \\ \hline 3d\epsilon & 9.0 & 1.75514 & \\ \hline 2p\pi & & 13.0 & \end{array}$$

$$(3.23) \quad E = \begin{bmatrix} 8.86586 & 0.0 \\ & 13.01834 \end{bmatrix} \quad W = \begin{bmatrix} -1.00433 & 0.06689 \\ 0.18091 & 0.99017 \end{bmatrix}$$

Il est à remarquer qu'à partir de la valeur de 12eV donnée par Jørgensen pour l'électronégativité de l'orbitale 2p nous avons choisi 11eV pour celle de l'orbitale $2p\sigma_y$ et 13 eV pour celle de l'orbitale $2p\pi_z$, ceci afin de tenir compte de la covalence entre les orbitales correspondantes, l'orbitale $2p\pi_z$ étant située au-dessous de la $2p\sigma_y$, car elle est plus liante. Dès lors, on peut schématiser comme suit (Fig.39) les niveaux d'énergie de ces OM :

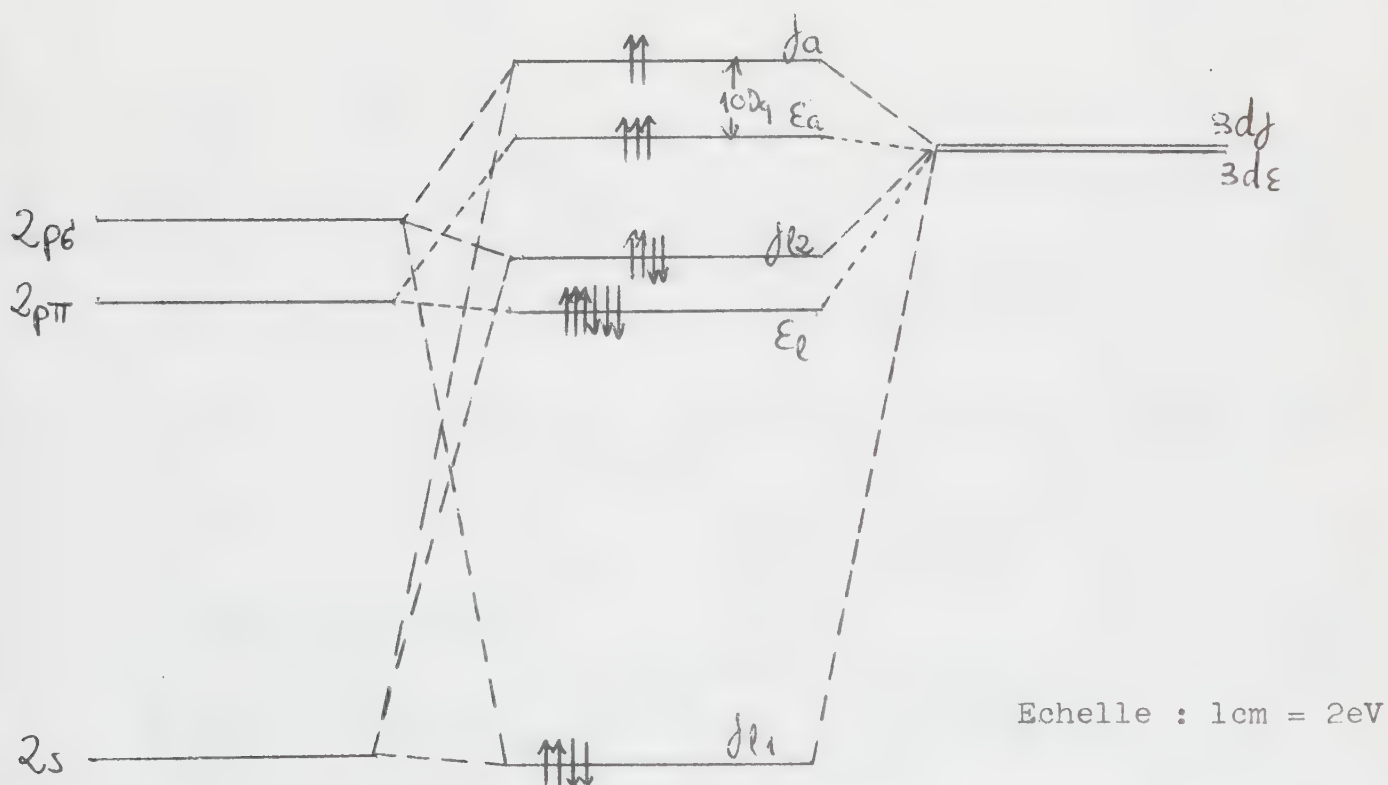


Fig.39 Schéma des niveaux d'énergie des OM pour l'ion $Fe^{2.3+}$
(avec population électronique dans l'état fondamental)

Le 10Dq ainsi calculé vaut 14200cm^{-1} .

Enfin, c'est en recalculant par les formules (3.11) avec les OM (3.21) la charge de l'ion Fe que l'on retrouve +2.3, ce qui achève la calcul auto-cohérent.

2. Cas de l'ion $\text{Mn}^{1.85+}$

Nous avons estimé à 5.6eV l'électronégativité de l'orbitale 3d de l'ion $\text{Mn}^{1.85+}$, et on obtient ainsi les matrices W-H suivantes :

$$(3.24) \quad \Delta = \begin{array}{c} \Gamma^+ \\ \equiv 3 \end{array} \begin{array}{c} 3d\gamma \\ 2p\delta \\ 2s \end{array} \begin{bmatrix} 1.0 & 0.17951 & 0.19626 \\ & 1.0 & -0.09867 \\ & & 1.0 \end{bmatrix} \begin{array}{c} 3d\gamma \\ 2p\delta \\ 2s \end{array} \quad \mathcal{X} = \begin{bmatrix} 5.6 & 3.20825 & 4.76985 \\ & 11.0 & -1.93023 \\ & & 28.125 \end{bmatrix}$$

$$(3.25) \quad E = \begin{bmatrix} 3.82957 & 0.0 & 0.0 \\ & 11.24884 & 0.0 \\ & & 28.16735 \end{bmatrix} \quad W = \begin{bmatrix} -1.01507 & 0.20503 & -0.00400 \\ 0.39966 & 0.94324 & 0.05011 \\ 0.19774 & 0.01103 & 1.00441 \end{bmatrix}$$

$$(3.26) \quad \Delta = \begin{array}{c} \Gamma^+ \\ \equiv 5 \end{array} \begin{array}{c} 3d\epsilon \\ 2p\pi \end{array} \begin{bmatrix} 1.0 & 0.15078 \\ & 1.0 \end{bmatrix} \begin{array}{c} 3d\epsilon \\ 2p\pi \end{array} \quad \mathcal{X} = \begin{bmatrix} 5.6 & 1.96574 \\ & 13.0 \end{bmatrix}$$

$$(3.27) \quad E = \begin{bmatrix} 5.45169 & 0.0 \\ & 13.0 \end{bmatrix} \quad W = \begin{bmatrix} -1.01156 & 0.00077 \\ 0.15328 & 0.99988 \end{bmatrix}$$

Par suite, on peut schématiser les niveaux d'énergie des OM faisant intervenir l'ion $\text{Mn}^{1.85+}$ de la manière suivante (Fig.40):

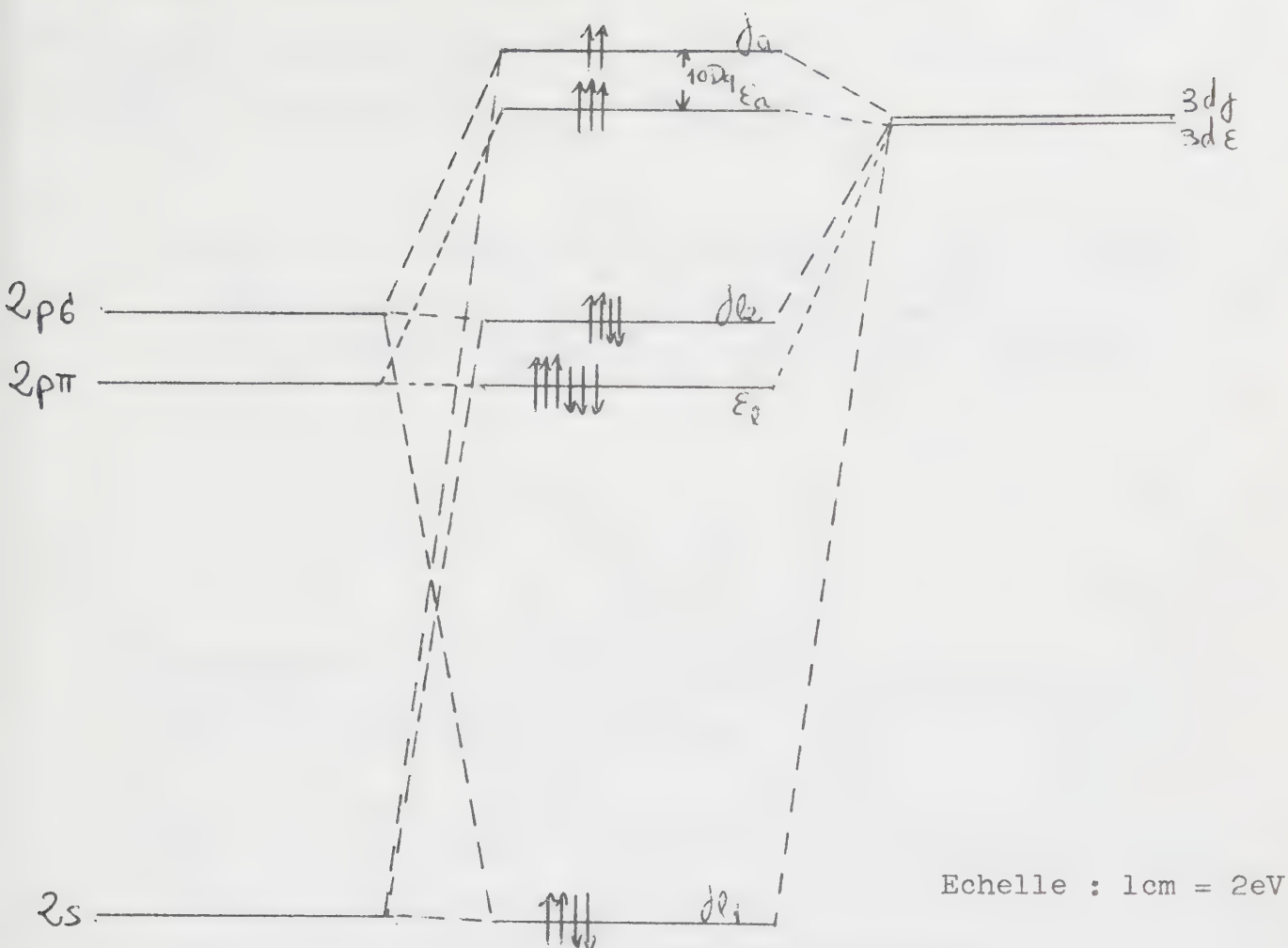


Fig40 Niveaux d'énergie des OM pour l'ion Mn^{1.85+}

Dans ce cas, le $10Dq$ vaut 13800cm^{-1} et le calcul auto-cohérent donne pour l'ion Mn une charge de +1.85.

3. Cas de l'ion Cr⁺.

L'électronégativité de l'orbitale 3d de l'ion Cr⁺ a été estimée à 3.5eV et ainsi les matrices W-H s'écrivent :

$$\begin{aligned}
 &\Gamma^+ \\
 &= \\
 (3.28) \quad \Delta &= \begin{bmatrix} 3d\sigma & 2p\sigma & 2s \\ 1.0 & 0.22154 & 0.23797 \\ - & 1.0 & -0.09867 \\ - & - & 1.0 \end{bmatrix} \begin{matrix} 3d\sigma \\ 2p\sigma \\ 2s \end{matrix} \begin{bmatrix} 3.5 & 3.45318 & 6.28402 \\ - & 11.0 & -1.93023 \\ - & - & 28.125 \end{bmatrix} = \mathcal{H}
 \end{aligned}$$

$$(3.29) \quad E = \begin{bmatrix} 0.78933 & 0.0 & 0.0 \\ & 11.12149 & 0.0 \\ & & 28.18003 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1.05564 & 0.13383 & -0.02333 \\ 0.38639 & 0.96281 & 0.05375 \\ 0.26160 & 0.01853 & 1.00948 \end{bmatrix} = W$$

$$(3.30) \quad \begin{matrix} \Gamma^+ \\ \equiv 5 \end{matrix} \quad \Delta = \begin{matrix} 3d\epsilon & 2p\pi \\ \begin{bmatrix} 1.0 & 0.22580 \\ & 1.0 \end{bmatrix} & \begin{matrix} 3d\epsilon \\ 2p\pi \end{matrix} \end{matrix} \quad \mathcal{H} = \begin{matrix} & 2.60793 \\ \begin{bmatrix} 3.5 & \\ & 13.0 \end{bmatrix} \end{matrix}$$

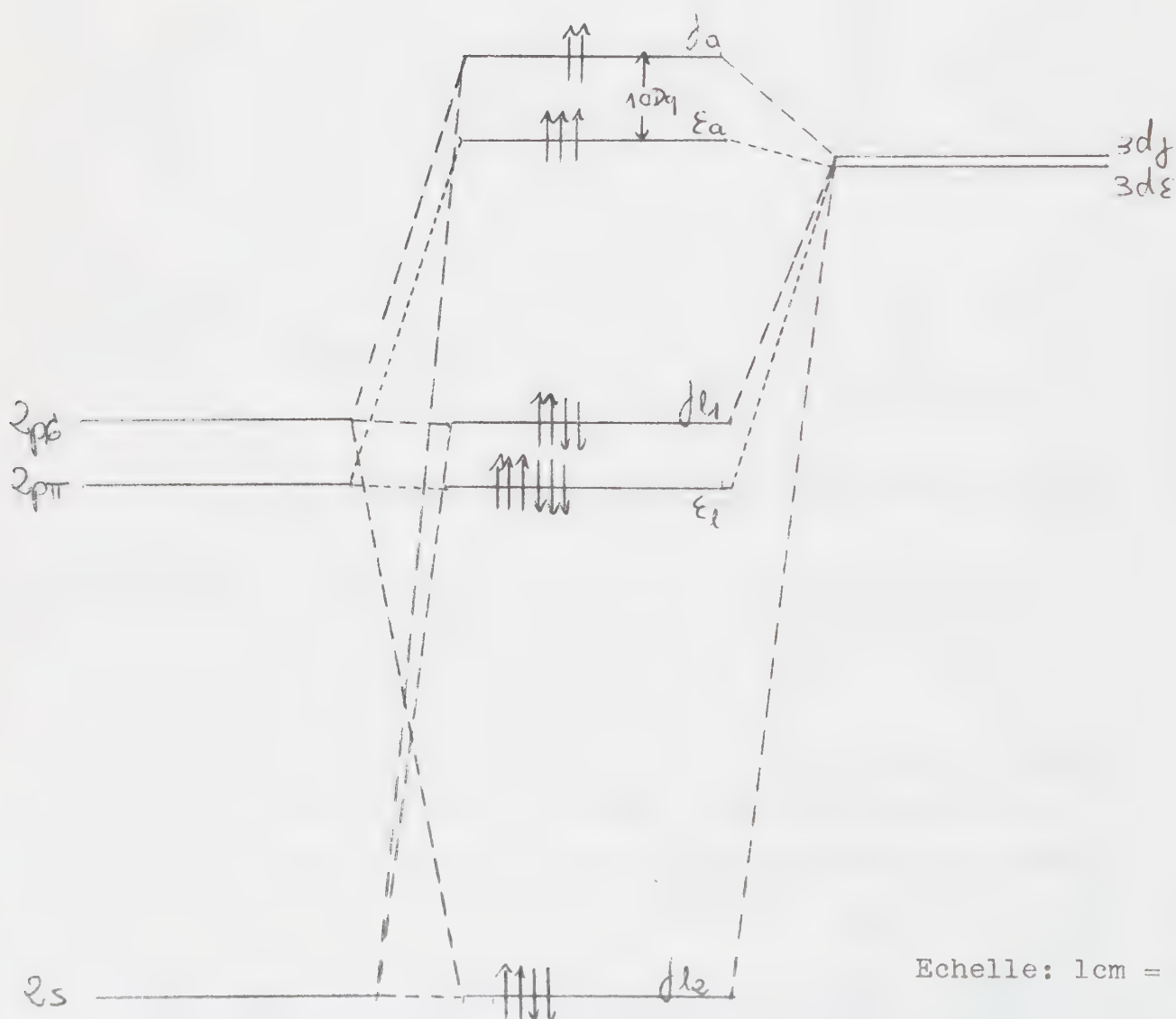


Fig.41 Niveaux d'énergie des OM pour l'ion Cr^+

$$.31) \quad E = \begin{bmatrix} 3.13398 & 0.0 \\ & 13.01145 \end{bmatrix} \quad W = \begin{bmatrix} -1.02591 & -0.03495 \\ 0.19760 & 1.00731 \end{bmatrix}$$

La figure 41 représente le schéma des niveaux d'énergie de ces OM. On remarque que le $10Dq$ vaut 18700cm^{-1} . Enfin, le calcul auto-cohérent donne pratiquement +1 pour la charge de l'ion Cr.

3.2 Le calcul du facteur g pour les ions du groupe du Fer, sans tenir compte des voisins Mg.

Dans cette partie, nous nous proposons d'effectuer un premier calcul du facteur g en ne prenant en considération que les niveaux de transfert de charge, afin de montrer qu'un modèle ne tenant pas compte de l'anti-transfert ne concorde pas avec l'expérience. Pour ce faire, nous partirons des résultats de la partie (3.1), c'est-à-dire des OM et de leurs énergies, et nous calculerons à l'aide des formules (1.8) et (1.9) le déplacement de g engendré par les sextuplets de transfert de charge.

On sait, d'après l'expression (1.8), qu'il faut évaluer les éléments de matrice de L_z et de U_z entre chaque sextuplet ${}^6\Gamma_4$ de transfert de charge et le sextuplet ${}^6\Gamma_1$ fondamental. C'est là que l'ordinateur se révèle un outil de travail indispensable et nous verrons au chapitre 4 la manière dont la programmation a été effectuée.

La partie (1.2) nous indique que seules les configurations suivantes jouent un rôle non négligeable sur le Δg :

- (1) $\bar{j}_\ell \bar{\epsilon}_a \bar{j}_a$
- (2) $\bar{\epsilon}_\ell \bar{\epsilon}_a \bar{j}_a$
- (3) $\bar{\epsilon}_\ell \bar{\epsilon}_a^3 \bar{j}_a$

et nous renvoyons en Appendice le détail du calcul du tenseur $\mathcal{U}_\alpha \Lambda^\alpha$ pour chacune de ces configurations. Mentionnons simplement qu'on utilise comme fonctions de base de ${}^6\Gamma_1$ et ${}^6\Gamma_4$ des sommes de produits antisymétrisés de fonctions à un trou, et comme ces produits ne diffèrent que par un trou, on est ramené au calcul des éléments de matrice des opérateurs l_z et u_z entre des orbitales à un trou, qui sont les OM trouvées dans la partie (3.1). En ce qui concerne les écarts d'énergie figurant au dénominateur de l'expression (1.8) de $\mathcal{U}_\alpha \Lambda^\alpha$, nous utiliserons les énergies des orbitales à un électron calculées dans la partie (3.1), en y ajoutant l'énergie interélectronique des états considérés qui se calcule aisément à partir des éléments de matrice de l'interaction électrostatique Q , et se réduit finalement à une expression dépendant des coefficients de l'OM et de la constante B .

On obtient ainsi les résultats suivants.

1. Ion $\text{Fe}^{2.3+}$

$$\text{configuration (1) } 2\mathcal{U}\Lambda = -0.00524$$

$$(2) \quad 22\mathcal{U}\Lambda = -0.00002$$

$$(3) \quad 2\mathcal{U}\Lambda = -0.00040$$

d'où

$\Delta g = +0.00566$

Le calcul du facteur g fait intervenir, en plus des corrections dues à l'environnement dans le solide et faisant l'objet de ce travail, des corrections de nature relativiste. Nous les avons évaluées à partir de données expérimentales. A cet effet, nous avons utilisé un article de W.S. CHILDS et L.S. GOODMAN⁽³³⁾, qui ont mesuré g pour les états ${}^6S(3d^5 4s^2)$ de MnI et ${}^7S(3d^5 4s)$ de CrI et ont observé de faibles déplacements Δg négatifs. Nous en

avons soustrait l'effet de déviation du couplage Russel-Saunders, dû au quadruplet 4P pour Mn et 5P pour Cr, ce qui nous a donné la correction purement relativiste. En supposant que cette dernière ne varie pas si l'on passe de l'atome à l'ion correspondant et en l'extrapolant au cas de l'ion $Fe^{2.3+}$, on obtient les valeurs suivantes pour les facteurs g corrigés des effets relativistes uniquement :

$Fe^{2.3+}$	:	$g = 2.00160$
$Mn^{1.85+}$	:	$g = 2.00176$
Cr^+	:	$g = 2.00192$

Par suite, le facteur g de l'ion $Fe^{2.3+}$ s'écrit, en ne tenant pas compte de l'anti-transfert de charge :

$$g = 2.00160 - \underbrace{0.00049}_{\text{quadruplets}} + \underbrace{0.00566}_{\text{sextuplets}} = 2.00677 \quad (\text{soit } 2.0068)$$

On remarque que cette valeur est nettement supérieure à celle trouvée expérimentalement par Low⁽⁷⁾ : 2.0037 ± 0.0007

2. Ion $Mn^{1.85+}$

$$\text{configuration (1)} \quad 2\mathcal{H}\wedge = -0.00084$$

$$(2) \quad 2\mathcal{H}\wedge = 0.0$$

$$(3) \quad 2\mathcal{H}\wedge = -0.00006$$

d'où

$$\Delta g = +0.00090$$

et en utilisant la valeur trouvée ci-dessus pour le g corrigé des effets relativistes :

$$g = 2.00176 - \underbrace{0.00033}_{\text{quadruplets}} + \underbrace{0.00090}_{\text{sextuplets}} = 2.00233 \quad (\text{soit } 2.0023)$$

Cette valeur est aussi trop élevée par rapport à celle de 2.0014 ± 0.0005 donnée par Low⁽⁸⁾.

3. Ion Cr⁺

configuration	(1)	$2\lambda \Delta = -0.00034$
	(2)	$2\lambda \Delta = 0.0$
	(3)	$2\lambda \Delta = -0.00002$

d'où $\Delta g = +0.00036$

et en utilisant la valeur de g corrigée de l'effet relativiste :

$$g = 2.00192 - \underset{\text{quadruplets}}{0.00023} + \underset{\text{sextuplets}}{0.00036} = 2.00205 \quad (\text{soit } 2.0020)$$

ce qui est manifestement inexact, car il est certain que dans ce cas Δg doit être négatif et g vraisemblablement voisin de 1.998, par analogie avec la mesure de Welber⁽⁹⁾ pour l'ion Cr⁺ dans NaCl.

On se rend aisément compte que notre modèle serait insuffisant s'il ne comportait que ces contributions à Δg . Nous allons voir dans la partie (3.3) que ce sont les configurations d'anti-transfert de charge qui vont réduire ces valeurs de Δg et même la faire changer de signe dans le cas de l'ion Cr⁺.

3.3 Le calcul du facteur g pour les ions du groupe de Fer, en tenant compte des voisins Mg.

3.3.1 Orthogonalisation symétrique des fonctions LCAO des voisins

On a vu dans la partie (3.2) la raison pour laquelle le rôle des voisins Mg⁺ est fondamental. Toutefois, la manière d'en tenir

compte est fort délicate, car le niveau $3s$ de Mg^+ est situé dans la bande de conduction et l'électron qui s'y trouve promu ne peut pas être localisé avec certitude sur la première couche de voisins. Nous utiliserons un modèle de symétrie locale, en envisageant pour chaque couche de voisins successive la LCAO de symétrie correspondante construite dans la partie (2.2). On a déjà exposé dans la partie (1.3.2) la raison pour laquelle les 5 premières couches de voisins sont à prendre en considération. Il nous reste maintenant à orthogonaliser symétriquement pour chaque représentation (Γ_3^+ et Γ_5^+) ces différentes LCAO, en déterminant au préalable leur matrice Δ de recouvrement grâce aux valeurs (2.8) et en utilisant le programme d'orthogonalisation symétrique décrit au chapitre 4.

Représentation Γ_3^+

La matrice de recouvrement de groupe Δ s'écrit:

$$\Delta = \begin{array}{c} \begin{array}{ccccc} 1 & 2 & 3 & 4 & 5a & 5b \end{array} \\ \begin{bmatrix} 1.0 & -0.404 & -0.394 & 0.288 & -0.097 & -0.087 \\ & 1.0 & 0.519 & -0.113 & 0.420 & 0.004 \\ & & 1.0 & -0.370 & 0.435 & 0.037 \\ & & & 1.0 & -0.179 & -0.317 \\ & & & & 1.0 & 0.0 \\ & & & & & 1.0 \end{bmatrix} \end{array} \begin{array}{l} 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \\ 5a \\ 5b \end{array} \quad (3.32)$$

où 1,2,3,4,5a et 5b numérotent les couches successives de voisins, 5a se rapportant aux fonctions (2.18) et 5b aux fonctions (2.19), puisqu'il y a deux représentations Γ_3^+ engendrées par les cinquièmes voisins.

L'orthogonalisation symétrique de Löwdin, décrite au paragraphe (3.1.2), consiste à rechercher la matrice $\Delta^{-\frac{1}{2}}$ dont les colonnes contiennent les composantes des fonctions orthogonales dans la

base des fonctions 1,2,3,4,5a et 5b. On obtient :

$$(3.33) \quad \Delta_{\frac{1}{2}} = \begin{array}{c|ccccc|c} & \text{I} & \text{II} & \text{III} & \text{IV} & \text{V} & \text{VI} \\ \hline 1.129456 & 0.204284 & 0.151327 & -0.123737 & -0.072644 & 0.018532 \\ \hline 0.204284 & 1.220564 & -0.250291 & -0.067004 & -0.200456 & -0.001497 \\ \hline 0.151327 & -0.250291 & 1.263452 & 0.195835 & -0.195409 & 0.032033 \\ \hline -0.123737 & -0.067004 & 0.195835 & 1.127675 & 0.059421 & 0.179085 \\ \hline -0.072644 & -0.200456 & -0.195409 & 0.059421 & 1.130154 & 0.014318 \\ \hline 0.018532 & -0.001497 & 0.032032 & 0.179085 & 0.014318 & 1.043601 \end{array}$$

On a ainsi 6 fonctions LCAO orthogonalisées symétriquement : I, II, III, IV, V, VI mais nous n'utiliserons que les trois premières pour la suite du calcul W-H, car les trois dernières ont des recouvrements trop faibles avec l'ion central pour jouer un rôle sur Δ_g .

Représentation Γ_5^+

$$\Delta = \begin{array}{c|ccccc} & 1 & 3a & 3b & 4 & 5 \\ \hline 1.0 & 0.460 & 0.103 & 0.287 & 0.113 \\ \hline & 1.0 & 0.328 & 0.470 & 0.345 \\ \hline & & 1.0 & 0.040 & 0.020 \\ \hline & & & 1.0 & 0.390 \\ \hline & & & & 1.0 \end{array} \quad (3.34)$$

Remarquons qu'il y a dans ce cas 5 fonctions LCAO, puisque les deuxièmes voisins ne donnent pas lieu à une représentation Γ_5^+ , cependant que 3a correspond aux fonctions (2.13) et 3b aux fonctions (2.14) des troisièmes voisins, ceux-ci engendrant deux représentations irréductibles Γ_5^+ .

Les résultats de l'orthogonalisation symétrique s'écrivent :

$$\Delta^{\frac{1}{2}} = \begin{array}{ccccc} & \text{I} & \text{II} & \text{III} & \text{IV} & \text{V} \\ \left[\begin{array}{ccccc} 1.104023 & -0.253764 & 0.005810 & -0.086129 & 0.024909 \\ -0.253764 & 1.269449 & -0.209300 & -0.233475 & -0.155818 \\ 0.005810 & -0.209300 & 1.050879 & 0.042716 & 0.029841 \\ -0.086129 & -0.233475 & 0.042716 & 1.151940 & -0.176945 \\ 0.024909 & -0.155818 & 0.029841 & -0.176945 & 1.089242 \end{array} \right] & (3.35) \end{array}$$

Dans le calcul W-H nous n'utiliserons que les fonctions I, II et III, le rôle des deux autres étant négligeable.

3.3.2 La méthode W-H appliquée aux ions du groupe du Fer, en tenant compte des voisins Mg^+ .

Nous pouvons maintenant procéder de manière analogue à ce qui a été fait dans la partie (3.2) et chercher les niveaux d'énergie ainsi que les OM de notre modèle covalent.

Les valeurs de k que nous avons choisies sont les suivantes :

$$\begin{array}{l} k_{3d\gamma,3s} = 2.15 \quad (\text{par analogie avec } k_{3d\gamma,2p\epsilon'}) \\ k_{2p\epsilon',3s} = k_{2s,3s} = 1.0 \\ k_{3d\epsilon,3s} = 2.0 \\ k_{2p\pi,3s} = 1.0 \\ k_{3s,3s} = 1.0 \end{array}$$

Enfin, nous avons évalué à 1eV l'électronégativité du niveau 3s, d'après l'article de J. YAMASHITA⁽¹²⁾ traitant de la bande de conduction dans MgO .

Nous allons maintenant donner les résultats obtenus par la méthode W-H pour chaque cas, en nous limitant aux énergies et aux OM. On trouvera en Appendice les matrices Δ et $\mathcal{H}$ dont nous sommes parti.

1. Cas de l'ion $\text{Fe}^{2.3+}$

Représentation Γ_3^+

Les 6 OM sont données par les colonnes de la matrice :

$$(3.36) \quad W = \begin{array}{c} \begin{array}{cccccc} \bar{6}_1 & \bar{6}_2 & \bar{6}_3 & \bar{6}_4 & \bar{6}_5 & \bar{6}_6 \end{array} \\ \left[\begin{array}{cccccc} -0.023941 & -0.361607 & -0.954080 & 0.034185 & 0.083338 & 0.072331 \\ 0.050415 & -0.984900 & 0.570837 & -0.001533 & -0.183372 & -0.296523 \\ -1.059644 & 0.022228 & 0.165727 & -0.003362 & -0.094103 & 0.185635 \\ -0.187337 & 0.079611 & -0.052003 & 0.447041 & -0.595652 & 0.751306 \\ 0.129835 & -0.240586 & 0.085121 & 0.579419 & -0.420082 & -0.852122 \\ 0.010189 & 0.134504 & -0.014840 & 0.681910 & 0.742180 & 0.336098 \end{array} \right] \begin{array}{l} 3d\gamma \\ 2p\delta \\ 2s \\ \text{Mg}_I \\ \text{Mg}_{II} \\ \text{Mg}_{III} \end{array} \end{array}$$

et les énergies qui leur correspondent sont (en eV) :

$$\begin{array}{cccccc} 29.31 & 12.49 & 7.15 & 0.99 & 0.60 & -0.69 \end{array}$$

Représentation Γ_5^+

Les 5 OM sont données par les colonnes de W :

$$(3.37) \quad W = \begin{array}{c} \begin{array}{ccccc} \bar{\Pi}_1 & \bar{\Pi}_2 & \bar{\Pi}_3 & \bar{\Pi}_4 & \bar{\Pi}_5 \end{array} \\ \left[\begin{array}{ccccc} 0.041110 & -1.005706 & 0.0 & -0.019384 & -0.004875 \\ 1.183412 & 0.172084 & 0.0 & 0.002964 & -0.399180 \\ -0.396779 & -0.033652 & -0.034101 & 0.097028 & 1.182954 \\ -0.037359 & -0.000782 & -0.099731 & -0.990778 & 0.111508 \\ -0.017353 & -0.001232 & 0.994430 & -0.096038 & 0.051749 \end{array} \right] \begin{array}{l} 3d\varepsilon \\ 2p\pi \\ \text{Mg}_I \\ \text{Mg}_{II} \\ \text{Mg}_{III} \end{array} \end{array}$$

avec les énergies correspondantes :

$$\begin{array}{ccccc} 14.54 & 8.88 & 1.0 & 1.0 & -0.53 \end{array}$$

On trouve à la figure 42 un schéma des niveaux d'énergie de ces OM :

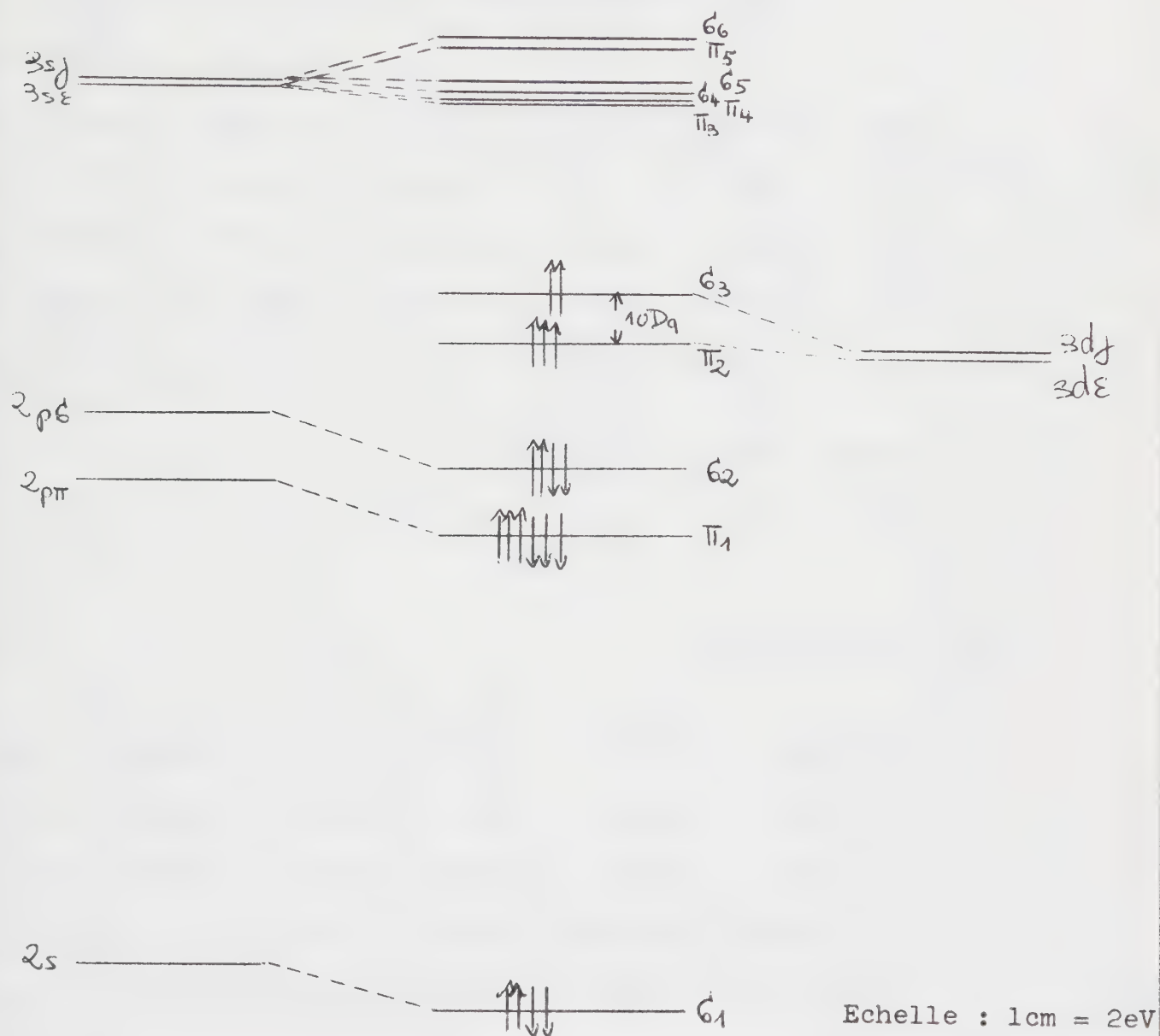


Fig.42 OM du modèle covalent pour l'ion $\text{Fe}^{2.3+}$

(avec population électronique dans l'état fondamental)

Remarquons que le $10Dq$ n'est que peu modifié par l'introduction du niveau $3s$, puisqu'il vaut 13850 cm^{-1} .

2. Cas de l'ion $Mn^{1.85+}$

Représentation Γ_3^+

$$(3.38) \quad W = \begin{array}{c} \begin{array}{ccccc} \begin{array}{c} \Gamma_1 \\ 3 \end{array} & \begin{array}{c} \Gamma_2 \\ 3 \end{array} & \begin{array}{c} \Gamma_3 \\ 3 \end{array} & \begin{array}{c} \Gamma_4 \\ 3 \end{array} & \begin{array}{c} \Gamma_5 \\ 3 \end{array} & \begin{array}{c} \Gamma_6 \\ 3 \end{array} \end{array} \\ \begin{bmatrix} 0.008936 & 0.171301 & -1.001473 & 0.053359 & 0.202383 & 0.100489 \\ -0.049666 & 1.070945 & 0.389931 & -0.001630 & -0.218387 & -0.309687 \\ 1.061500 & 0.008784 & 0.179277 & -0.004356 & -0.121162 & 0.177275 \\ 0.187177 & -0.083509 & -0.093517 & 0.472446 & -0.583342 & 0.742072 \\ -0.129718 & 0.254514 & 0.004226 & 0.596499 & -0.380314 & -0.860846 \\ -0.010408 & -0.141187 & 0.103295 & 0.649544 & 0.759146 & 0.242588 \end{bmatrix} \end{array} \begin{array}{l} 3d_j \\ 2p_e \\ 2s \\ Mg_I \\ Mg_{II} \\ Mg_{III} \end{array}$$

les énergies étant les suivantes :

29.30 12.05 3.89 0.99 0.52 -0.69

Représentation Γ_5^+

$$(3.39) \quad W = \begin{array}{c} \begin{array}{ccccc} \begin{array}{c} \Gamma_1 \\ 5 \end{array} & \begin{array}{c} \Gamma_2 \\ 5 \end{array} & \begin{array}{c} \Gamma_3 \\ 5 \end{array} & \begin{array}{c} \Gamma_4 \\ 5 \end{array} & \begin{array}{c} \Gamma_5 \\ 5 \end{array} \end{array} \\ \begin{bmatrix} -0.000281 & -1.011291 & 0.0 & -0.029194 & 0.017925 \\ 1.189467 & 0.152047 & 0.0 & 0.003797 & -0.402622 \\ -0.397703 & 0.008954 & -0.034200 & 0.100071 & 1.182827 \\ -0.037681 & 0.006869 & -0.098727 & -0.990690 & 0.113952 \\ -0.017417 & 0.000990 & 0.994527 & -0.094904 & 0.051988 \end{bmatrix} \end{array} \begin{array}{l} 3d_f \\ 2p_{\pi} \\ Mg_I \\ Mg_{II} \\ Mg_{III} \end{array}$$

avec les énergies :

14.53 5.45 1.0 1.0 -0.53

On peut schématiser de la manière suivante (fig.43) les niveaux d'énergie de ces OM :

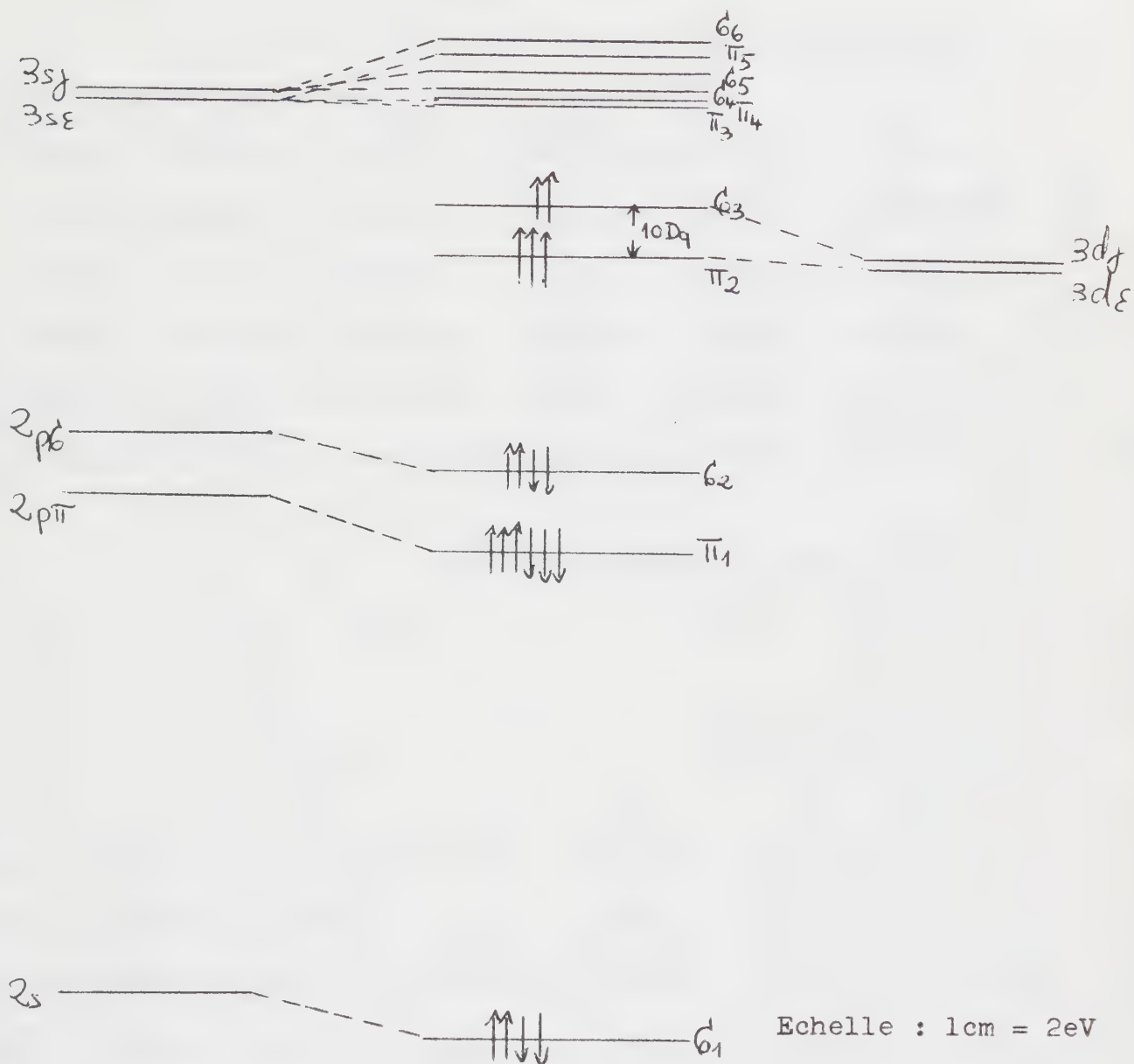


Fig.43 OM du modèle covalent pour l'ion $Mn^{1.85+}$

Dans ce cas, le $10Dq$ vaut 12500 cm^{-1} , il est donc légèrement réduit par l'introduction du niveau $3s$.

3. Cas de l'ion Cr⁺

Représentation Γ_3^+

$$(3.40) \quad W = \begin{array}{cccccc} \begin{array}{c} \overline{6}_1 \\ \overline{6}_2 \\ \overline{6}_3 \\ \overline{6}_4 \\ \overline{6}_5 \\ \overline{6}_6 \end{array} & \begin{array}{c} \overline{6}_1 \\ \overline{6}_2 \\ \overline{6}_3 \\ \overline{6}_4 \\ \overline{6}_5 \\ \overline{6}_6 \end{array} & \begin{array}{c} \overline{6}_3 \\ \overline{6}_2 \\ \overline{6}_3 \\ \overline{6}_4 \\ \overline{6}_5 \\ \overline{6}_6 \end{array} & \begin{array}{c} \overline{6}_4 \\ \overline{6}_2 \\ \overline{6}_3 \\ \overline{6}_4 \\ \overline{6}_5 \\ \overline{6}_6 \end{array} & \begin{array}{c} \overline{6}_5 \\ \overline{6}_2 \\ \overline{6}_3 \\ \overline{6}_4 \\ \overline{6}_5 \\ \overline{6}_6 \end{array} & \begin{array}{c} \overline{6}_6 \\ \overline{6}_2 \\ \overline{6}_3 \\ \overline{6}_4 \\ \overline{6}_5 \\ \overline{6}_6 \end{array} \\ \left[\begin{array}{cccccc} -0.001356 & 0.100080 & -0.741383 & 0.115698 & 0.706646 & 0.297869 \\ -0.047792 & 1.091620 & 0.195481 & -0.001261 & -0.321486 & -0.402644 \\ 1.063263 & 0.017445 & 0.131955 & -0.008586 & -0.272189 & 0.108974 \\ 0.186603 & -0.083245 & -0.299610 & 0.566645 & -0.528008 & 0.662652 \\ -0.129171 & 0.256945 & -0.126837 & 0.651374 & -0.082815 & -0.894205 \\ -0.010893 & -0.142332 & 0.596301 & 0.505033 & 0.577570 & 0.358219 \end{array} \right] \begin{array}{l} 3d_j \\ 2p_6' \\ 2s \\ Mg_I \\ Mg_{II} \\ Mg_{III} \end{array} \end{array}$$

avec les énergies correspondantes :

29.30 11.92 1.51 0.98 -0.16 -0.71

Représentation Γ_5^+

$$(3.41) \quad W = \begin{array}{ccccc} \begin{array}{c} \overline{\Pi}_1 \\ \overline{\Pi}_2 \\ \overline{\Pi}_3 \\ \overline{\Pi}_4 \\ \overline{\Pi}_5 \end{array} & \begin{array}{c} \overline{\Pi}_1 \\ \overline{\Pi}_2 \\ \overline{\Pi}_3 \\ \overline{\Pi}_4 \\ \overline{\Pi}_5 \end{array} & \begin{array}{c} \overline{\Pi}_2 \\ \overline{\Pi}_1 \\ \overline{\Pi}_3 \\ \overline{\Pi}_4 \\ \overline{\Pi}_5 \end{array} & \begin{array}{c} \overline{\Pi}_3 \\ \overline{\Pi}_1 \\ \overline{\Pi}_2 \\ \overline{\Pi}_4 \\ \overline{\Pi}_5 \end{array} & \begin{array}{c} \overline{\Pi}_4 \\ \overline{\Pi}_1 \\ \overline{\Pi}_2 \\ \overline{\Pi}_3 \\ \overline{\Pi}_5 \end{array} \\ \left[\begin{array}{ccccc} -0.024735 & -1.021844 & 0.0 & -0.054939 & 0.084510 \\ 1.194552 & 0.172850 & 0.0 & 0.007033 & -0.416082 \\ -0.397090 & 0.098723 & -0.035102 & 0.110471 & 1.177951 \\ -0.038221 & 0.030072 & -0.089593 & -0.990612 & 0.120611 \\ -0.017444 & 0.006188 & 0.995360 & -0.085269 & 0.052397 \end{array} \right] \begin{array}{l} 3d_\xi \\ 2p_{II} \\ Mg_I \\ Mg_{II} \\ Mg_{III} \end{array} \end{array}$$

les énergies de ces OM étant les suivantes :

14.54 3.16 1.0 0.99 -0.55

La figure 44 représente schématiquement ces niveaux d'énergie.

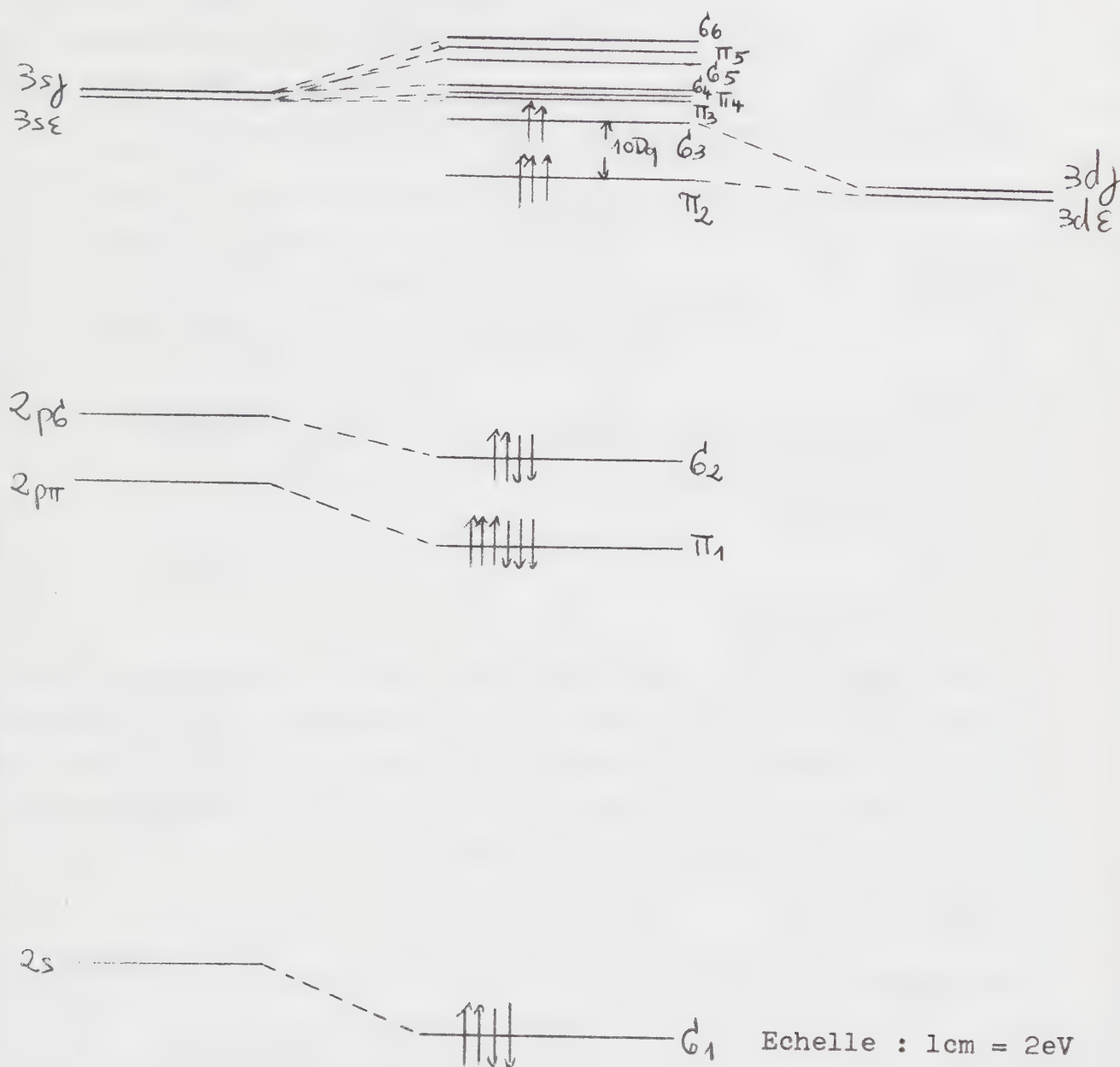


Fig.44 OM du modèle covalent pour l'ion Cr^+

On remarque que le $10Dq$ vaut 13200 cm^{-1} et qu'il est donc fortement réduit si l'on tient compte du niveau $3s$.

3.3.3 Calcul de Δ_g et résultats.

On peut dès lors calculer le déplacement du facteur g en incluant l'effet du niveau 3s de Mg^+ . La technique de calcul ayant déjà été exposée, nous n'y reviendrons pas. Mentionnons simplement que nous numéroterons les configurations comme suit :

Transfert de charge (1) $\bar{j}_l \bar{\epsilon}_a^2 \bar{j}_a^2$

(2) $\bar{\epsilon}_l \bar{\epsilon}_a^2 \bar{j}_a^2$

(3) $\bar{\epsilon}_l \bar{\epsilon}_a^3 \bar{j}_a$

Anti-transfert de charge

(4) $\epsilon_a^2 j_a^2 j_s$

(5) $\epsilon_a^3 j_a \epsilon_s$

(6) $\epsilon_a^2 j_a^2 \epsilon_s$

Remarquons tout de suite que pour chaque configuration d'anti-transfert, la contribution $\mathcal{H}\Lambda$ correspondante (1.8) s'obtiendra par une sommation portant sur les 3 OM j_s ou ϵ_s qui sont respectivement les fonctions $6_4, 6_5, 6_6$ ou π_3, π_4, π_5 du paragraphe précédent (voir détails en Appendice).

Résultats.

1. Ion $Fe^{2.3+}$

configuration (1) $2\mathcal{H}\Lambda = -0.00352$

(2) $= 0.0$

(3) $= -0.00020$

(4) $= +0.00008$

(5) $= 0.0$

(6) $= 0.0$

donc $\Delta_g = +0.00364$

ce qui nous donne le facteur g suivant :

$$g = 2.00160 - 0.00049 + 0.00364 = 2.00475 \quad (2.0047)$$

valeur qui est sensiblement plus proche du g expérimental (2.0037) que celle obtenue sans tenir compte du niveau 3s. Il est intéressant de remarquer que cette amélioration n'est pratiquement pas due à la contribution positive de l'anti-transfert, qui est minime, mais à une réduction des contributions de transfert de charge par l'intermédiaire de ce niveau 3s.

2. Ion $Mn^{1.85+}$

configuration	(1)	$2u \Delta = -0.00062$
	(2)	$= 0.0$
	(3)	$= -0.00004$
	(4)	$= +0.00038$
	(5)	$= 0.0$
	(6)	$= 0.0$

donc

$$\Delta g = +0.00028$$

d'où

$$g = 2.00176 - 0.00033 + 0.00028 = 2.00171 \quad (2.0017)$$

Dans ce cas, on voit que la contribution de l'anti-transfert est du même ordre que celle de transfert, ce qui donne un Δg presque nul, conformément à l'expérience ($g = 2.0014$).

3. Ion Cr^+

configuration	(1)	$2u \Delta = -0.00026$
	(2)	$= 0.0$

$$(3) \quad 2 \mu \Lambda = 0.0$$

$$(4) \quad = +0.00446$$

$$(5) \quad = -0.00036$$

$$(6) \quad = 0.0$$

donc $\boxed{\Delta g = -0.00384}$ et

$$g = 2.00192 - 0.00023 - 0.00384 = 1.99785 \quad (1.9978)$$

Dans le cas de l'ion Cr^+ , il se produit l'inverse de ce qui se passait pour $\text{Fe}^{2.3+}$: la principale contribution d'anti-transfert est beaucoup plus importante que celle de transfert de charge, ce qui change le signe de Δg . Le g théorique donné ci-dessus ne peut être directement comparé avec g expérimental, car il ne semble pas que des mesures de résonance aient été faites concernant l'ion Cr^+ dans MgO . Toutefois, la valeur expérimentale ne devrait guère être éloignée de 1.998, résultat obtenu par Welber (loc. cit.) pour le g de l'ion Cr^+ dans NaCl .

On voit donc que cette théorie présente l'avantage de fournir le bon signe pour le déplacement de g , et il serait intéressant de l'étendre au calcul d'autres constantes de l'hamiltonien de spin, tels le a ou le D , travail que nous entreprendrons par la suite.

C H A P I T R E 4

DESCRIPTION DES PROGRAMMES UTILISES

4.1 Les intégrales de recouvrement.

R.S. MULLIKEN, C.A. RIEKE, D. ORLOFF et H. ORLOFF⁽²¹⁾ ont développé une théorie permettant le calcul d'intégrales de recouvrement du type

$$S(\chi_a, \chi_b; R) = \int \chi_a^* \chi_b dV \quad (4.1)$$

où χ_a et χ_b sont des OA de centres a et b respectivement, et R la distance internucléaire.

En coordonnées polaires, ces OA sont de la forme :

$$\chi_i^{nlm} = R_{nl}(r_i) \cdot Y_{lm}(\theta_i, \varphi_i) \quad i=a, b \quad (4.2)$$

où $R_{nl}(r_i)$ est la partie radiale et

$Y_{lm}(\theta_i, \varphi_i)$ la fonction de Laplace correspondante.

Les parties radiales $R_{nl}(r_i)$ sont en général des fonctions SCF du type Hartree-Fock, mais la théorie de Mulliken suppose qu'il s'agit de fonctions de Slater ; quant à nous, nous avons utilisé les fonctions du type Slater suivantes:

$$R_{nl}(r_i) = N_{nl} r_i^{n-1} e^{-\mu_i r_i} \quad (n \leq 3) \quad (4.3)$$

où r_i est exprimé en unités atomiques

et où le facteur de normalisation N_{nl} vaut :

$$N_{nl}^2 = 1 / \int_0^\infty r^{2n} e^{-2\mu r} dr = \frac{(2\mu)^{2n+1}}{(2n)!} \quad (4.4)$$

Nos programmes nous permettront de calculer les intégrales de

recouvrement entre fonctions du type (4.3), donc entre des fonctions de Hartree-Fock analytiques qui en sont des combinaisons linéaires.

En ce qui concerne le calcul de l'intégrale proprement dit, on passe des coordonnées polaires aux coordonnées sphéroïdales en posant :

$$(4.5) \quad \boxed{\xi = (r_a + r_b)/R \quad \eta = (r_a - r_b)/R \quad \varphi = \varphi_a = \varphi_b}$$

Ainsi, l'intégrale sur ξ s'étend de 1 à ∞ , celle sur η de -1 à +1 et celle sur φ de 0 à 2π . Enfin, l'élément de volume vaut

$$dV = (\xi^2 - \eta^2) d\eta d\xi d\varphi$$

Mulliken pose ensuite

$$\boxed{p = \frac{1}{2}(\mu_a + \mu_b)R \quad t = \frac{\mu_a - \mu_b}{\mu_a + \mu_b}} \quad (4.6)$$

d'où on tire

$$\mu_a = \frac{1}{R} p(1+t) \quad \mu_b = \frac{1}{R} p(1-t)$$

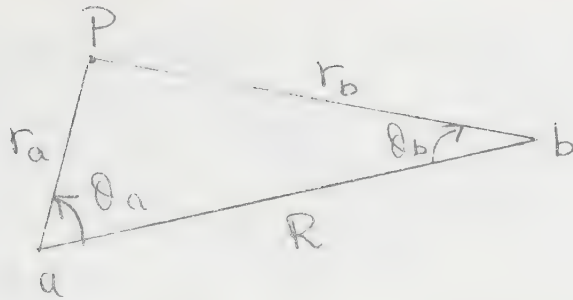
R étant exprimé en unités atomiques.

En effectuant ce changement de variable dans les intégrales du type (4.1) et en utilisant les fonctions de Laplace correspondantes, on obtient des intégrales doubles de polynômes en ξ et η , car l'intégration sur φ ne pose aucun problème en raison de la symétrie de révolution des orbitales autour de l'axe passant par les deux centres a et b.

Nous prendrons comme exemple $S(2p\sigma, 3s)$. On a donc:

$$\chi_a^{2p\sigma} = N_{2p} r_a e^{-\mu_a r_a} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta_a$$

$$\chi_b^{3s} = N_{3s} r_b^2 e^{-\mu_b r_b} \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$



Or, on tire de (4.5)

$$r_a \cos \theta_a = \frac{R}{2}(1 + \xi \eta)$$

$$r_a = \frac{R}{2}(\xi + \eta)$$

$$r_b = \frac{R}{2}(\xi - \eta)$$

d'où:

(4.7)

$$S(2p6, 3s) = \frac{\sqrt{3}}{2} N_a N_b \left(\frac{R}{2} \right)^6 \int_{-1}^{\infty+1} e^{-p(\xi+\eta)} (\xi-\eta)^2 (1-\xi\eta) (\xi^2-\eta^2) d\eta d\xi$$

avec :

$$N_a = \frac{(2\mu_a)^{2.5}}{\sqrt{4!}} = \frac{1}{\sqrt{24}} \left(\frac{2}{R} \right)^{2.5} p^{2.5} (1+t)^{2.5}$$

$$N_b = \frac{(2\mu_b)^{3.5}}{\sqrt{6!}} = \frac{1}{\sqrt{720}} \left(\frac{2}{R} \right)^{3.5} p^{3.5} (1-t)^{3.5}$$

Enfin, dernière étape, l'intégrale (4.7) s'évalue facilement à l'aide des relations :

$$(4.8) \quad A_k(p) = \int_{-1}^{\infty} \xi^k e^{-p\xi} d\xi = e^{-p} \sum_{m=1}^{k+1} \left[\frac{k!}{p^m (k-m+1)!} \right]$$

$$(4.9) \quad B_k(pt) = \int_{-1}^{+1} \eta^k e^{-pt\eta} d\eta =$$

$$= e^{-pt} \sum_{m=1}^{k+1} \left[\frac{k!}{(pt)^m (k-m+1)!} \right] - e^{pt} \sum_{m=1}^{k+1} \left[(-1)^{k-m} \frac{k!}{(pt)^m (k-m+1)!} \right]$$

qui se programment de façon relativement aisée (voir p. 90 et 91)

Dans le cas où $\mu_a = \mu_b$, $t=0$ et la formule (4.9) est remplacée par :

$$(4.9bis) \quad B_k(0) = \begin{cases} \frac{2}{k+1} & \text{si } k \text{ est pair} \\ 0 & \text{si } k \text{ est impair} \end{cases}$$

ce qui fait que le programme doit comporter deux parties, selon que t est égal à zéro ou non.

Ainsi, pour l'intégrale $S(2p6, 3s)$ on obtient les formules suivantes :

(4.10)

$$\begin{aligned} t \neq 0 \quad S(2p6, 3s) &= 6.5880784 \cdot 10^{-3} p^6 (1+t)^{2.5} (1-t)^{2.5} [A_4(B_0 - 2B_2) \\ &\quad + A_1(2B_3 - B_5) + B_1(A_5 - 2A_3) + B_4(2A_2 - A_0)] \\ t = 0 \quad S(2p6, 3s) &= 8.7841045 \cdot 10^{-4} p^6 [5A_4 + 6A_2 - 3A_0] \end{aligned}$$

formules qui ont été programmées en FORTRAN II pour l'ordinateur IBM 1620 de l'Université. On trouve aux pages 90 et 91 la suite des instructions constituant le programme.

Les données nécessaires au calcul sont p , t et L , où L est une variable prenant les valeurs +1 ou +2 selon que $t = 0$ ou que $t \neq 0$.

C'est à l'aide de programmes de ce type que toutes les intégrales de recouvrement dont nous avons eu besoin dans ce travail ont été calculées.

```

C      PROGRAMME EP14P6                      RECOUVREMENT (2P,3S)
C      CALCUL DES INTEGRALES DE RECOUVREMENT DE FONCTIONS
C      DE SLATER PAR LA METHODE DE HELLEREN
      DIMENSION A(10),B(10),B1(10),B2(10),G(10)
      8      READ 100,P,T,L
      10      FORMAT(F8.4,F7.4,I2)
      FM=-P
      G(0)=EXP(PM)/P
      GOTO(1,27),L
C      CAS OU T EST DIFFERENT DE ZERO
C      CALCUL DES A(K) ET DES B(K),
      2      PT=P*T
      PTM=-PT
      B1(0)=(EXP(P*PT)-EXP(P*TM))/PT
      DO 40 K=1,9
      K1=K+1
      A(K)=0.
      B(K)=0.
      B1(K)=0.
      B2(K)=0.
      DO 10 J=1,K1
      M=K-J+1
      MF=M
      17      IF(M-1)35,15,16
      16      M=M-1
      MF=MF*M
      GOTO 17
      15      AMF=MF
      GOTO 36
      35      AMF=1.
      36      AJ=J
      P1=P**AJ
      A(K)=A(K)+1./(P1*AMF)
      IF(J-1)42,42,43
      42      PT1=PT
      GOTO 44
      43      JM=J-1
      PT1=PT
      DO 45 IA=1,JM
      45      PT1=PT1*PT
      44      N=K-J
      IF(N)37,36,38
      37      N=-N
      36      AN=N
      DIF=1.
      14      IF(N-1)12,13,13
      13      DIF=-DIF
      N=N-1
      GOTO 14
      12      B1(K)=B1(K)+1./(AMF*PT1)
      10      B2(K)=B2(K)+DIF/(AMF*PT1)
      K1=K
      KF=K1
      20      IF(K1-1)10,10,10
      19      K1=K1-1
      KF=K1-KF
      GOTO 20
      18      C=KF

```

```

D=CO*EXPF(PM)
G(K)=A(K)*D
L=CALXFF(F1)
F=CALXPF(F1M)
40 G(K)=F*B1(K)+L*B2(K)
C   CALCUL DE L'INTEGRALE
S1=C(4)*B(1)+2.*B(2)+C(1)*2.*B(3)+L(1)
S1=S1+B(1)*(C(5)+2.*B(2))+B(1)*(2.*C(2)+C(3))
F0=F**B.
TP=(1.-F1)**2.E
S2=C.5850784E-03)*P0*S1*TP*(1.-T)**0.5
PRINT 102,S2
102 FORMAT(E10.8)
GOTO 8
C   CAS OU C'EST EGAL A ZERO
C   CALCUL DES A(K)
1   DO 140 10=1,2
   K0=2*10
   K10=K0+1
   A(K0)=0.
   DO 110 10=1,K10
   M0=K0-10+1
   MFO=M0
117 IF (M0-1)/115,115,116
116 M0=M0-1
   MFO=MFO*M0
   GOTO 117
115 AMFO=MF0
   GOTO 130
135 AMFO=1.
136 A00=0.
   F10=F**A00
110 A(K0)=A(K0)+1./((P10*AMFO)
   K10=K0
   K10=K10
120 IF (K10-1)/118,118,119
119 K10=K10-1
   K10=K10+K10
   GOTO 120
118 DO K10
   D=CO*EXPF(PM)
140 G(K)=A(K0)*D
C   CALCUL DE L'INTEGRALE
S10=C.401775.*B(2)+C.1010.
S20=C.784104E-03)*S10)*A0.
PRINT 103,S20
103 FORMAT(E10.8)
GOTO 8
END

```

4.2 Les éléments de matrice de l_z .

On a vu (formule 1.10) que le calcul des éléments de matrice de l_z entre fonctions à un électron se complique dès que ni l'une ni l'autre de ces deux fonctions n'est située à l'origine du système d'axes, c'est-à-dire qu'elle n'appartient pas à l'ion central. En effet, à l'action de $l_z^{(n)}$, qui agit directement sur le nième centre, s'ajoute un terme

$$\frac{1}{\hbar}(\vec{r}^n \times \vec{p})_z = \frac{1}{\hbar}(r_x^n p_y - r_y^n p_x)$$

où $\vec{r}^n$ est le vecteur position du nième centre et $\vec{p}$ l'opérateur de quantité de mouvement.

On peut voir immédiatement que la valeur de ce deuxième terme n'est pas négligeable puisqu'elle est d'autant plus grande que le nième centre est plus éloigné de l'origine. C'est pourquoi nous avons mis au point une technique de calcul sans approximation de ce genre d'éléments de matrice, en les ramenant à des intégrales doubles analogues à celles de recouvrement (4.7).

On sait que

$$\begin{aligned} \frac{1}{\hbar} p_x f(r) &= -i \frac{\partial f(r)}{\partial x} \\ \frac{1}{\hbar} p_y f(r) &= -i \frac{\partial f(r)}{\partial y} \end{aligned} \quad (4.11)$$

où $f(r)$ est une fonction radiale quelconque.

Or $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$ donc

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \frac{x}{r} \quad \text{et} \quad \frac{\partial r}{\partial y} = \frac{y}{r}$$

Par suite :

$$\frac{1}{\hbar} p_x f(r) = -i \frac{df(r)}{dr} \cdot \frac{\partial r}{\partial x} = -i \frac{x}{r} \frac{df(r)}{dr}$$

De même :

$$\boxed{\frac{1}{\hbar} p_y f(r) = -i \frac{y}{r} \frac{df(r)}{dr}} \quad (4.12)$$

Or $x = r \sin \theta \cos \varphi$

et $y = r \sin \theta \sin \varphi$

Donc

$$\boxed{\begin{aligned} \frac{1}{\hbar} p_x f(r) &= -i \frac{df(r)}{dr} \sin \theta \cos \varphi \\ \frac{1}{\hbar} p_y f(r) &= -i \frac{df(r)}{dr} \sin \theta \sin \varphi \end{aligned}} \quad (4.13)$$

On voit donc que tout élément de matrice de p_x ou p_y pourra être ramené à un pseudo-recouvrement après avoir fait agir l'opérateur sur le ket correspondant de la manière indiquée par les formules (4.13). On pourra ensuite faire le même changement de variable que dans la partie (4.1) et utiliser un programme analogue.

Envisageons par exemple le calcul de $\langle 2p_y | 1_z | 3s_5 \rangle$

où $3s_5$ est l'OA $3s$ de l'atome 5 de la première couche de voisins Mg^+ .

On a $\langle 2p_y | 1_z | 3s_5 \rangle = r_x \langle 2p_y | p_y | 3s_5 \rangle$

et on voit que le pseudo-recouvrement sera de type Π .

Or

$$|3s\rangle = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} N_b r^2 e^{-\mu_b r_b}$$

$$\text{d'où } p_y |3s\rangle = -\frac{i}{\sqrt{4\pi}} N_b r_b e^{-\mu_b r_b} [2 - \mu_b r_b] \sin \theta_b \sin \varphi_b$$

D'autre part :

$$|2p_y1\rangle = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} N_a r_a e^{-\mu_a r_a} \sin\theta_a \sin\phi_a$$

et après le changement de variable de Mulliken on obtient :

$$\langle 2p_y1 | p_y | 3s5 \rangle = - \frac{i}{98\sqrt{10}} N_a N_b \left(\frac{R}{2}\right)^5 \int_1^\infty \int_{-1}^+ e^{-\rho(\xi+\eta t)} \cdot \left[2 - \mu_b(\xi-\eta)\frac{R}{2} \right] (\xi^2 + \eta^2 - \xi^2\eta^2 - 1)(\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta$$

d'où, en posant $C = \frac{\mu_b R}{2}$

$$\begin{aligned} \langle 2p_y1 | p_y | 3s5 \rangle = & -6.5880784 \cdot 10^{-3} \frac{i}{R} \rho^6 (1+t)^{2.5} (1-t)^{3.5} \left[2A_4B_0 \right. \\ & - 2A_0B_4 - 2A_4B_2 + 2A_2B_4 - 2A_2B_0 + 2A_0B_2 - C(A_5B_0 + A_0B_5) \\ & + C(A_1B_4 + A_4B_1) + C(A_5B_2 + A_2B_5) - C(A_3B_4 + A_4B_3) + C(A_3B_0 \\ & \left. + A_0B_3) - C(A_1B_2 + A_2B_1) \right] \quad t \neq 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle 2p_y1 | p_y | 3s5 \rangle = & -4.392052 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{i}{R} \rho^6 \left[-20CA_5 + 28A_4 \right. \\ & \left. + 24CA_3 - 48A_2 - 4CA_1 + 20A_0 \right] \quad t = 0 \end{aligned}$$

Le programme permettant de calculer les expressions (4.14) a été écrit en FORTRAN II également pour IBM 1620, et il est possible d'évaluer l'un ou l'autre des éléments du type $\langle 2p_y1 | p_y | 1s5 \rangle$,

$\langle 2p_{y1} | p_y | 2s5 \rangle$ et $\langle 2p_{y1} | p_y | 3s5 \rangle$, grâce à l'instruction

GOTO (161,162,163),L1

Les données à fournir sont : p, t, L, L1 et μ_b avec

$$L = \begin{cases} +1 & \text{cas où } t = 0 \\ +2 & \text{cas où } t \neq 0 \end{cases}$$

On trouve aux pages 96, 97 et 98 la suite des instructions FORTRAN constituant le programme.

```

C      PROGRAMME EP22P3
C      CALCUL DES ELEMENTS DE MATRICE DE PX ENTRE ETATS
C      2P DE L OXYGENE ET 3S DU MAGNESIUM
C      PAR LA METHODE DE MULLIKEN
      DIMENSION A(10),B(10),B1(10),B2(10),G(10)
200    READ 151,K
      RMI=1./K
8      READ 100,P,T,L,L1
100    FORMAT(F3.4,F7.4,12,12,
      /)
      READ 151,AMU
151    FORMAT(F12.8)
      CMU=AMU*K/2.
      G(1)=EXP(L./CMU)/P
      GOTO(1,2),L
C      CAS OU T EST DIFFERENT DE ZERO
C      CALCUL DES A(K) ET DES B(K)
2      I=K*7
      PT=T-PT1
      B(3)=(EXP(P.T)-EXP(P.TM))/PT
      DO 40 K=1,5
      K1=K+1
      A(K)=0.
      B(K)=0.
      B1(K)=0.
      B2(K)=0.
      DO 10 J=1,K1
      M=K-J+1
      MF=M
17      IF(M=1,3,5,15,18)
18      MF=1
      MF=MF*M
      GOTO 17
19      A(K)=A(K)+1./(P1*MF)
      GOTO 30
30      A(K)=1.
36      AJ=J
      F1=F1*AJ
      A(K)=A(K)+1./(P1*MF)
      IF(J=1)A2=A2+1
42      F1=1
      GOTO 44
43      GOTO 1
      F1=1
      DO 45 I=1,5
45      F1=F1*I
44      N=K-J
      IF(N,37,38,39)
37      N=-N
38      AN=N
      DIF=1.
14      IF(N=1,12,13,13)
13      DIF=-DIF
      N=N-1
      GOTO 14
12      B1(K)=B1(K)+1./(AMF*F1)
10      B2(K)=B2(K)+DIF/(AMF*F1)
      KT=K

```



```
KTO=KO
KFO=KTO
120 IF(KTO-1)118,118,119
119 KTO=KTO-1
    KFO=KFO*KTO
    GOTO 120
118 CO=KFO
    DO=CO*EXP(-PM)
140 G(KO)=A(KO)*DO
C   CALCUL DE L INTEGRALE
103 FORMAT(E16.8)
    GOTO(171,172,173),L1
173 S10=-20.*CMU*G(5)+28.*G(4)+24.*CMU*G(3)
    S10=S10-48.*G(2)-4.*CMU*G(1)+20.*G(0)
    S20=-4.3920523E-04*RP1*S10*P1**8.
    PRINT 103,S20
    GOTO 8
171 S30=-1.3333333*G(1)+1.3333333*G(3)
    S40=6.25E-02*AMU*S30*P1**4.
    PRINT 103,S40
    GOTO 8
172 S50=-4.*CMU*G(8)-20.*G(1)+24.*CMU*G(2)
    S50=S50+20.*G(3)-20.*CMU*G(4)
    S60=-2.4056261E-03*RP1*S50*P1**5.
    PRINT 103,S60
    GOTO 8
END
```

4.3 Valeurs et vecteurs propres.

Nous avons eu besoin à de nombreuses reprises au cours de ce travail de diagonaliser des matrices ainsi que d'en calculer les vecteurs propres normalisés. Pour ce faire, nous avons utilisé un sous-programme HDIAG, qui nous a été aimablement communiqué par M. J. Ranft, basé sur la méthode de Jacobi et valable de ce fait uniquement pour des matrices symétriques. Ce sous-programme est appelé par le programme principal intitulé BIBLI et l'ordre maximum des matrices à diagonaliser est de 50.

Ce programme effectue les opérations suivantes, dans l'ordre :

1. Lecture de la matrice H à diagonaliser.
2. Diagonalisation de H avec calcul simultané de la matrice U des vecteurs propres, la forme diagonale de H étant appelée E.
3. Impression de H, E et U.

Le programme principal BIBLI ainsi que le sous-programme HDIAG sont écrits en FORTRAN IV et sont destinés à la calculatrice CDC 3800. On en trouve aux pages 100, 101, 102, 103 et 104 la suite des instructions.

```

PROGRAM BIBLI
  DIMENSION H(50,50),U(50,50),X(50),IG(50)
  DIMENSION IVAR(100)
  DATA(IVAR=1:12H(10X,1H 2F15.3/)(1X,1H 3F15.3/)(1X,1H 4F15.3/)(10
1.1H 3F15.3/)(5X,2H 3F15.3/)(2X,2H 3F15.3/)(1X,2H 3F15.3/),
1  READ (1,101)N,N1,NCAR
  NM=N-1
  NN=2*NM-1
  DO 128 I=1,N
    DO 128 J=1,N
      H(I,J)=0.0
128 CONTINUE
    DO 121 IU=1,NCAR
      READ (1,103)I,J,H(I,J)
121 CONTINUE
    DO 129 I=1,N
      DO 129 J=1,N
        H(J,I)=H(I,J)
129 CONTINUE
    PRINT 102
    DO 450 I=1,N
      PRINT IVAR(NN), (H(I,J),J=1,N)
450 CONTINUE
    IEGEN=0
    NR=0
    CALL TIMEZZ(12)
    CALL HDIAG(H,N,IEGEN,U,NR)
    CALL TIMEZZ(11)
    TIME=FLOAT(11-12)
    PRINT 149,TIME
    PRINT 104
    DO 200 I=1,N
      DO 200 J=1,N
        H(J,I)=H(I,J)
200 CONTINUE
    DO 451 I=1,N
      PRINT IVAR(NN), (H(I,J),J=1,N)
451 CONTINUE
    PRINT 106
    DO 452 I=1,N
      PRINT IVAR(NN), (U(I,J),J=1,N)
452 CONTINUE
    GO TO (1,201),N1
201 CALL EXIT
101 FORMAT (3I4)
102 FORMAT(24H1 MATRICE A DIAGONALISER/)
103 FORMAT(13,13,F12.8)
104 FORMAT(12H MATRICE DIAGONALISEE/)
106 FORMAT(17H VECTEURS PROPRES/)
149 FORMAT(/39H L EXECUTION DE LA ROUTINE HDIAG PREND PG.2.0X,1DH 11
1115SECONDES //)
  END

```

```

SUBROUTINE HDIAG(H,N,IJEN,U,NR)
CNR10      HDIAG      J.RANFT
C
C  MINUS, FORTRAN II DIAGONALIZATION OF A REAL SYMMETRIC MATRIX BY
C  THE JACOBI METHOD.
C
C  CALLING SEQUENCE FOR DIAGONALIZATION
C  CALL HDIAG( H, N, IJEN, U, NR)
C  WHERE H IS THE ARRAY TO BE DIAGONALIZED.
C
C  N IS THE ORDER OF THE MATRIX, H.
C
C  IJEN MUST BE SET UNEQUAL TO ZERO IF ONLY EIGENVALUES ARE TO BE
C  COMPUTED.
C
C  IJEN MUST BE SET EQUAL TO ZERO IF EIGENVALUES AND EIGENVECTORS
C  ARE TO BE COMPUTED.
C
C  U IS THE UNITARY MATRIX USED FOR FORMATION OF THE EIGENVECTORS.
C  NR IS THE NUMBER OF ROTATIONS.
C  A DIMENSION STATEMENT MUST BE INSERTED IN THE SUBROUTINE.
C  DIMENSION H(1,N),U(1,N),X(1),I(1)
C  COMPUTER MUST OPERATE IN FLOATING POINT MODE
C
C  THE SUBROUTINE OPERATES ONLY ON THE ELEMENTS OF H THAT ARE TO THE
C  RIGHT OF THE MAIN DIAGONAL. THUS, ONLY A TRIANGULAR
C  SECTION NEED BE STORED IN THE ARRAY H.
C
C  DIMENSION H(50,50),U(50,50),X(50),I(10)
C
C      IF (IJEN) 15,10,15
10 DO 14 I=1,N
    DO 14 J=1,N
      IF (I-J) 12,11,12
11  U(I,J)=1.0
      GO TO 14
12  U(I,J)=0.0
14 CONTINUE
15 NR=0
    IF (N-1) 1000,1000,17
C
C  SCAN FOR LARGEST OFF DIAGONAL ELEMENT IN EACH ROW
C  X(1) CONTAINS LARGEST ELEMENT IN ROW 1, X(2) IN ROW 2, ETC.
C  I(1) HOLDS SECOND SUBSCRIPT, DEFINING POSITION OF LARGEST
C
17 NM1=N-1
    DO 30 I=1,NM1
      X(1)=0.0
      IFL1=I+1
      DO 30 J=IFL1,N
        IF (X(1)-ABS (H(I,J))) 20,20,30
20  X(1)=ABS (H(I,J))
        I(1)=J
30 CONTINUE
C
C  SET INDICATOR FOR SHOT-OFF. X(27)=27, NR=NO. OF ROTATIONS

```

```

RAP=7.450580596E-9
HDTST=1.0E38

C
C FIND MAXIMUM OF X(I) S FOR PIVOT ELEMENT AND
C TEST FOR END OF PROBLEM
C
40 DO 70 I=1,NM11
   IF (I-1) 60,60,45
45 IF (XMAX-X(I)) 60,70,70
60 XMAX=X(I)
   IPIV=I
   JPIV=IQ(I)
70 CONTINUE

C
C IS MAX. X(I) EQUAL ZERO. IF LESS THAN HDTST,REVISE HDTST
C
   IF (XMAX) 1000,1000,80
80 IF (HDTST) 90,90,85
85 IF (XMAX-HDTST) 90,90,148
90 HDMIN=ABS (H(I,1))
   DO 110 I=2,N
   IF (HDMIN-ABS (H(I,1))) 110,110,100
100 HDMIN=ABS (H(I,1))
110 CONTINUE
   HDTST=HDMIN*RAP

C
C RETURN IF MAX.H(I,J) LESS THAN(2**+27)ABSF((H(K,K)-MIN)
C
   IF (HDTST-XMAX) 148,1000,1000
148 NR=NR+1

C
C COMPUTE TANGENT ,SINE AND COSINE,H(I,I),H(J,J)
C
150 TANG=SIGN (2.0,(H(IPIV,IPIV)-H(JPIV,JPIV)))*H(IPIV,JPIV)/(ABS (H(
IPIV,IPIV)-H(JPIV,JPIV))+SQRT ((H(IPIV,IPIV)-H(JPIV,JPIV))**2+4.0)
2(IPIV,JPIV)**2))
   COSINE=1.0/SQRT (1.0+TANG**2)
   SINE=TANG*COSINE
   H11=H(IPIV,IPIV)
   H(IPIV,IPIV)=COSINE**2*(H11+TANG*(2.*H(IPIV,JPIV)+TANG*H(JPIV,JPI
111))
   H(JPIV,JPIV)=COSINE**2*(H(JPIV,JPIV)-TANG*(2.*H(IPIV,JPIV)-TANG*
111))
   H(IPIV,JPIV)=0.0

C
C PSEUDO RANK THE EIGENVALUES
C ADJUST SINE AND COS FOR COMPUTATION OF HIK) AND U(IK)
C
   IF (H(IPIV,IPIV)-H(JPIV,JPIV)) 152,153,153
152 HTEMP=H(IPIV,IPIV)
   H(IPIV,IPIV)=H(JPIV,JPIV)
   H(JPIV,JPIV)=HTEMP

C
C RECOMPUTE SINE AND COS
C
   HTEMP=SIGN (1.0,-SINE)*COSINE
   COSINE=ABS (SINE)
   SINE=HTEMP

```

```

150 CONTINUE
C
C   INSPECT THE IQS BETWEEN I+1 AND N-1 TO DETERMINE
C   WHETHER A NEW MAXIMUM VALUE SHOULD BE COMPUTED SINCE
C   THE PRESENT MAXIMUM IS IN THE I OR J ROW.
C
DO 350 I=1,NM11
  IF (I-IPIV) 210,350,200
200 IF (I-JPIV) 210,350,210
210 IF (IQ(I)-IPIV) 230,240,250
230 IF (IQ(I)-JPIV) 350,240,350
240 K=IQ(I)
250 HTEMP=H(I,K)
  H(I,K)=0.0
  ILI=I+1
  X(I)=0.0
C
C   SEARCH IN DELETED ROW FOR NEW MAXIMUM
C
DO 320 J=ILE1,N
  IF (X(I)+ABS (H(I,J))) 300,350,310
300 X(I)=ABS (H(I,J))
  IQ(I)=J
320 CONTINUE
  H(I,K)=HTEMP
330 CONTINUE
  X(IPIV)=0.0
  X(JPIV)=0.0
C
C   CHANGE THE ORDER ELEMENTS OF H
C
DO 330 I=1,N
  IF (I-IPIV) 370,350,420
370 HTEMP=H(I,IPIV)
  H(I,IPIV)=COSINE*HTEMP+SINE*H(I,JPIV)
  IF (X(I)+ABS (H(I,IPIV))) 380,350,370
380 X(I)=ABS (H(I,IPIV))
  IQ(I)=IPIV
390 H(I,JPIV)=SINE*HTEMP-COSINE*H(I,IPIV)
  IF (X(I)+ABS (H(I,JPIV))) 400,350,390
400 X(I)=ABS (H(I,JPIV))
  IQ(I)=JPIV
  GO TO 330
420 IF (I-JPIV) 430,350,450
430 HTEMP=H(IPIV,I)
  H(IPIV,I)=COSINE*HTEMP+SINE*H(I,JPIV)
  IF (X(IPIV)+ABS (H(IPIV,I))) 440,450,450
440 X(IPIV)=ABS (H(IPIV,I))
  IQ(IPIV)=I
450 H(I,JPIV)=SINE*HTEMP-COSINE*H(IPIV,I)
  IF (X(I)+ABS (H(I,JPIV))) 460,350,330
460 HTEMP=H(IPIV,I)
  H(IPIV,I)=COSINE*HTEMP+SINE*H(I,JPIV)
  IF (X(IPIV)+ABS (H(IPIV,I))) 470,350,470
470 X(IPIV)=ABS (H(IPIV,I))
  IQ(IPIV)=I
500 H(JPIV,I)=-SINE*HTEMP+COSINE*H(IPIV,I)
  IF (X(JPIV)+ABS (H(JPIV,I))) 510,350,510

```

```
510 X(JPIV)=ABS (H(JPIV,1))
    IQ(JPIV)=1
530 CONTINUE
C
C     TEST FOR COMPUTATION OF EIGENVECTORS
C
    IF (IEGEN) 40,540,40
540 DO 550 I=1,N
    HTEMP=U(1,IPIV)
    U(1,IPIV)=COSINE*HTEMP+317.0*U(1,JPIV)
550 U(1,JPIV)=-SINE*HTEMP+COSINE*U(1,IPIV)
    GO TO 40
1000 RETURN
C
    END
```

4.4 La méthode Wolfsberg-Helmholz.

Nous avons exposé dans la partie (3.1) la méthode utilisée pour obtenir les énergies et les composantes des OM à partir d'OA ou de LCAO linéairement indépendantes mais non orthogonales. Nous avons vu aussi qu'il est nécessaire de connaître la matrice Δ de recouvrement de groupe des orbitales de symétrie ainsi que l'hamiltonien H calculé par la méthode W-H pour ce système d'orbitales. Nous avons écrit un programme principal WOLFSBER effectuant toutes les opérations matricielles décrites dans la partie (3.1) et ayant recours au sous-programme HDIAG pour les diagonalisations et calculs de vecteurs propres. Le programme WOLFSBER effectue séquentiellement les opérations suivantes :

1. Lecture de la matrice Δ .
2. Diagonalisation de Δ , avec calcul des vecteurs propres, qui sont les colonnes de la matrice U.
3. A partir de d, forme diagonale de Δ , calcul de $d^{-\frac{1}{2}}$ en attribuant la signe + aux racines carrées.
4. Calcul de $\Delta^{-\frac{1}{2}} = U d^{-\frac{1}{2}} U^t$, $\Delta^{-\frac{1}{2}}$ étant une matrice symétrique.
5. Lecture de l'hamiltonien H.
6. Calcul de $\Delta^{-\frac{1}{2}} H \Delta^{-\frac{1}{2}} = H'$ appelé hamiltonien orthogonal.
7. Diagonalisation de H' , avec calcul de la matrice V des vecteurs propres, E étant la forme diagonale de H' .
8. Calcul de $W = \Delta^{-\frac{1}{2}} V$

Les impressions demandées en cours de calcul sont celles des matrices :

$$\Delta, d, U, \Delta^{-\frac{1}{2}}, H, H', E, V, W$$

Ce programme a été écrit en FORTRAN IV pour la calculatrice CDC 3800. On trouve aux pages 107, 108 et 109 la suite des instructions du programme WOLFSBER, qui sont suivies à titre d'exemple des résultats obtenus par ce programme pour le traitement des orbitales de la représentation Γ_3^+ dans le cas de l'ion $\text{Fe}^{2.3+}$ sans tenir compte des voisins Mg^+ , résultats que l'on trouve aux pages 110 et 111.

```

PROGRAM WOLFSBER
C
C VALEURS ET VECTEURS PROPRES POUR HAMILTONIENS PAR LA METHODE
C DE WOLFSBERG-HELMHOLZ
DIMENSION H(50,50),U(50,50),T(50,50),DM(50,50),HA(50,50),W(50,50)
DIMENSION IVAR(100)
DATA(IVAR=112H(10X,1H 3F15.8/)(10X,1H 3F15.8/)(10X,1H 4F15.8/)(10
1,1H 3F15.8/)(5X,2H 6F15.8/)(2X,2H 7F15.8/)(1X,2H 8F15.8/))
101 READ (1,102)N,N1
NM=N-1
NN=2*NM-1
NN3=(N*N+N)/2
DO 1 I=1,N
DO 1 J=1,N
H(I,J)=0.0
U(I,J)=0.0
T(I,J)=0.0
DM(I,J)=0.0
HA(I,J)=0.0
W(I,J)=0.0
CONTINUE
DO 2 ILL=1,NN3
READ (1,103)II,JJ,A
H(II,JJ)=A
H(JJ,II)=A
A=0.0
2 CONTINUE
WRITE (2,104)
WRITE (2,119)
DO 901 I=1,N
PRINT IVAR(NN),(H(I,J),J=1,N)
901 CONTINUE
IEGEN=0
NR=0
CALL HDIAG(H,N,IEGEN,U,NR)
DO 601 I=1,N
DO 601 J=1,N
C=H(I,J)
H(J,I)=C
601 CONTINUE
WRITE (2,115)
DO 902 I=1,N
PRINT IVAR(NN),(H(I,J),J=1,N)
90 CONTINUE
DO 602 I=1,N
H(I,I)=1./SQRT(H(I,I))
602 CONTINUE
WRITE (2,116)
DO 903 I=1,N
PRINT IVAR(NN),(U(I,J),J=1,N)
903 CONTINUE
DO 605 I=1,N
DO 605 J=1,N
DO 606 K=1,N
606 T(I,J)=T(I,J)+H(I,K)*U(K,J)
605 CONTINUE
DO 608 I=1,N
DO 608 J=1,N
DO 609 K=1,N

```

```

609 DM(I,J)=DM(I,J)+U(I,K)*F(K,J)
608 CONTINUE
    WRITE (2,108)
    DO 904 I=1,N
    PRINT IVAR(NN),(DM(I,J),J=1,N)
904 CONTINUE
    DO 629 IKR=1,NN3
    READ (1,103) I1,JJ,B
    HA(I1,JJ)=B
    HA(JJ,I1)=B
    B=0.0
629 CONTINUE
    WRITE (2,117)
    DO 905 I=1,N
    PRINT IVAR(NN),(HA(I,J),J=1,N)
905 CONTINUE
    DO 610 I=1,N
    DO 610 J=1,N
    I(I,J)=0.0
    H(I,J)=0.0
    U(I,J)=0.0
610 CONTINUE
    DO 612 I=1,N
    DO 612 J=1,N
    DO 613 K=1,N
613 I(I,J)=I(I,J)+HA(I,K)*DM(K,J)
612 CONTINUE
    DO 614 I=1,N
    DO 614 J=1,N
    DO 615 K=1,N
615 H(I,J)=H(I,J)+DM(I,K)*F(K,J)
614 CONTINUE
    WRITE (2,107)
    DO 906 I=1,N
    PRINT IVAR(NN),(H(I,J),J=1,N)
906 CONTINUE
    CALL HDIAG(H,N,IEGEN,U,NR)
    WRITE (2,108)
    DO 616 I=1,N
    DO 616 J=1,N
    D=H(I,J)
    H(J,I)=D
616 CONTINUE
    DO 907 I=1,N
    PRINT IVAR(NN),(H(I,J),J=1,N)
907 CONTINUE
    WRITE (2,109)
    DO 908 I=1,N
    PRINT IVAR(NN),(U(I,J),J=1,N)
908 CONTINUE
    DO 617 I=1,N
    DO 617 J=1,N
    DO 618 K=1,N
618 W(I,J)=W(I,J)+DM(I,K)*U(K,J)
617 CONTINUE
    WRITE (2,110)
    DO 909 I=1,N
    PRINT IVAR(NN),(W(I,J),J=1,N)

```

```
909  CONTINUE
      GO TO (101,3)N1
      3  CALL EXIT
102  FORMAT(2I4)
103  FORMAT(I3,I3,F12.8)
104  FORMAT(1H1)
119  FORMAT(1X,///,1X,24H MATRICE DE RECOUVREMENT///)
115  FORMAT(1X,///10H MATRICE D ///)
116  FORMAT(1X,///26H VECTEURS PROPRES DE DELTA///)
106  FORMAT(1X,///28H MATRICE DELTA MOINS UN DEMI///)
117  FORMAT(1X,///12H HAMILTONIEN///)
107  FORMAT(1X,///23H HAMILTONIEN ORTHOGONAL///)
108  FORMAT(1X,///18H NIVEAUX D ENERGIE///)
109  FORMAT(1X,///17H VECTEURS PROPRES///)
110  FORMAT(1X,///10H MATRICE W///)
      END
```

MATRICE DE RECOUVREMENT

1.00000000	0.14970000	0.13301100
0.14970000	1.00000000	-0.09867000
0.13301100	-0.09867000	1.00000000

MATRICE D

1.15802689	-0.00000000	0.00000000
-0.00000000	1.09736233	0.00000000
0.00000000	0.00000000	0.74461079

VECTEURS PROPRES DE DELTA

0.77944351	-0.10944885	-0.61683772
0.53879244	0.61949213	0.57090473
0.31964124	-0.77733548	0.54182933

MATRICE DELTA MOINS UN DEMI

1.01693276	-0.08257458	-0.07458260
-0.08257458	1.01382770	0.05882140
-0.07458260	0.05882140	1.01198633

HAMILTONIEN

9.00000000	3.21855000	4.12325800
3.21855000	11.00000000	-1.93023200
4.12325800	-1.93023200	28.12500000

HAMILTONIEN ORTHOGONAL

8.34904400	1.96759612	1.78956886
1.96759612	10.65582782	-0.22311255
1.78956886	-0.22311255	28.01093601

NIVEAUX D ENERGIE

28.17260849	0.00000000	-0.00000000
0.00000000	11.75444445	-0.00000000
-0.00000000	-0.00000000	7.08875490

VECTEURS PROPRES

0.08965139	0.48352695	-0.87072632
-0.00261553	0.87435801	0.48527438
0.99596977	-0.04122812	0.07965209

MATRICE W

0.01710340	0.42258954	-0.93148211
0.04852971	0.84409625	0.56856972
1.00106751	-0.02635403	0.17409238

A P P E N D I C E A

LES QUADRUPLETS

A.1 Les fonctions d'onde.

On a vu que le niveau fondamental, si l'on tient compte du spin, donne lieu à la somme des représentations $\Gamma_7 + 2\Gamma_8$. Les fonctions de base en sont les combinaisons linéaires de $|^6\Gamma_1 Ms\rangle$ suivantes :

$$\begin{aligned} \Gamma_7 \quad & \begin{cases} |r\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} \left[\left| \frac{5}{2} - \frac{5}{2} \right\rangle - \sqrt{5} \left| \frac{5}{2} \frac{3}{2} \right\rangle \right] \\ |s\rangle = -\frac{1}{\sqrt{6}} \left[\left| \frac{5}{2} \frac{5}{2} \right\rangle - \sqrt{5} \left| \frac{5}{2} - \frac{3}{2} \right\rangle \right] \end{cases} \\ \Gamma_8 \quad & \begin{cases} |d\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} \left[\sqrt{5} \left| \frac{5}{2} \frac{5}{2} \right\rangle + \left| \frac{5}{2} - \frac{3}{2} \right\rangle \right] \\ |e\rangle = \left| \frac{5}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle \\ |f\rangle = \left| \frac{5}{2} \frac{1}{2} \right\rangle \\ |g\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} \left[\sqrt{5} \left| \frac{5}{2} - \frac{5}{2} \right\rangle + \left| \frac{5}{2} \frac{3}{2} \right\rangle \right] \end{cases} \end{aligned} \quad (A.1)$$

Les différentes fonctions $|^6\Gamma_1 Ms\rangle$ de (A.1) s'obtiennent par application de l'opérateur S_- sur la fonction de base

$$|^6\Gamma_1 \frac{5}{2}\rangle = |a^+ b^+ c^+ d^+ e^+\rangle$$

où les symboles a^+ , b^+ et c^+ représentent des électrons de l'orbitale ξ_a , tandis que d^+ et e^+ désignent des électrons de η_a .

Quant aux fonctions de base des représentations Γ_7 et $2\Gamma_8$ provenant des quadruplets $^4\Gamma_4$, ce sont des combinaisons linéaires de

fonctions $|xMs\rangle$, $|yMs\rangle$ et $|zMs\rangle$ des quadruplets ${}^4\Gamma_4$ et comme l'a montré R. LACROIX⁽¹⁸⁾ elles s'écrivent, en posant

$$\begin{aligned} |d\rangle &= \left| \frac{3}{2} - \frac{3}{2} \right\rangle & |e\rangle &= -\left| \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle \\ |f\rangle &= \left| \frac{3}{2} \frac{1}{2} \right\rangle & |g\rangle &= -\left| \frac{3}{2} \frac{3}{2} \right\rangle \end{aligned}$$

$$\Gamma_7 \begin{cases} |r\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|zg\rangle + \frac{i}{2}|yf\rangle + \frac{1}{2}|xf\rangle - \frac{i}{2\sqrt{3}}|yd\rangle + \frac{1}{2\sqrt{3}}|xd\rangle \\ |s\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|zd\rangle + \frac{i}{2}|ye\rangle - \frac{1}{2}|xe\rangle - \frac{i}{2\sqrt{3}}|yg\rangle - \frac{1}{2\sqrt{3}}|xg\rangle \end{cases}$$

$$|d'\rangle = \frac{i}{2\sqrt{2}}|ye\rangle - \frac{1}{2\sqrt{2}}|xe\rangle + \frac{i\sqrt{3}}{2\sqrt{2}}|yg\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}}|xg\rangle$$

$$|e'\rangle = -\sqrt{\frac{2}{3}}|ze\rangle - \frac{i}{2\sqrt{2}}|yd\rangle - \frac{1}{2\sqrt{2}}|xd\rangle - \frac{i}{2\sqrt{6}}|yf\rangle + \frac{1}{2\sqrt{6}}|xf\rangle$$

$$\Gamma_8 \begin{cases} |f'\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}}|zf\rangle + \frac{i}{2\sqrt{2}}|yg\rangle - \frac{1}{2\sqrt{2}}|xg\rangle + \frac{i}{2\sqrt{6}}|ye\rangle + \frac{1}{2\sqrt{6}}|xe\rangle \\ |g'\rangle = -\frac{i}{2\sqrt{2}}|yf\rangle - \frac{1}{2\sqrt{2}}|xf\rangle - \frac{i\sqrt{3}}{2\sqrt{2}}|yd\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}}|xd\rangle \end{cases}$$

$$|d''\rangle = -\sqrt{\frac{2}{3}}|zd\rangle + \frac{i}{2\sqrt{2}}|ye\rangle - \frac{1}{2\sqrt{2}}|xe\rangle - \frac{i}{2\sqrt{6}}|yg\rangle - \frac{1}{2\sqrt{6}}|xg\rangle$$

$$\Gamma_8 \begin{cases} |e''\rangle = -\frac{i}{2\sqrt{2}}|yd\rangle - \frac{1}{2\sqrt{2}}|xd\rangle + \frac{i\sqrt{3}}{2\sqrt{2}}|yf\rangle - \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}}|xf\rangle \\ |f''\rangle = \frac{i}{2\sqrt{2}}|yg\rangle - \frac{1}{2\sqrt{2}}|xg\rangle - \frac{i\sqrt{3}}{2\sqrt{2}}|ye\rangle - \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}}|xe\rangle \end{cases}$$

$$|g''\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}}|zg\rangle - \frac{i}{2\sqrt{2}}|yf\rangle - \frac{1}{2\sqrt{2}}|xf\rangle + \frac{i}{2\sqrt{6}}|yd\rangle - \frac{1}{2\sqrt{6}}|xd\rangle$$

Les fonctions de base $|g\rangle$ pour nos trois quadruplets provenant des orbitales ϵ_a et f_a seront :

$${}^4\Gamma_4(\epsilon^3 f^2)$$

$$|zg\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\bar{c}a\bar{c}u\bar{v}\rangle - |\bar{a}b\bar{b}u\bar{v}\rangle]$$

$$|yg\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\bar{a}b\bar{a}u\bar{v}\rangle - |\bar{b}c\bar{c}u\bar{v}\rangle]$$

$$|xg\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\bar{b}c\bar{b}u\bar{v}\rangle - |\bar{c}a\bar{a}u\bar{v}\rangle]$$

$${}^4\Gamma_4(\epsilon^4 f)$$

$$|zg\rangle = -|\bar{a}b\bar{c}a\bar{u}\rangle$$

$$|yg\rangle = \frac{1}{2}|\bar{a}b\bar{c}b\bar{u}\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2}|\bar{a}b\bar{c}b\bar{v}\rangle$$

$$|xg\rangle = \frac{1}{2}|\bar{a}b\bar{c}c\bar{u}\rangle - \frac{\sqrt{3}}{2}|\bar{a}b\bar{c}c\bar{v}\rangle$$

$${}^4\Gamma_4(\epsilon^2 f^3)$$

$$|zg\rangle = -|\bar{b}c\bar{u}v\bar{v}\rangle$$

$$|yg\rangle = \frac{1}{2}|\bar{c}a\bar{u}v\bar{v}\rangle - \frac{\sqrt{3}}{2}|\bar{c}a\bar{u}v\bar{u}\rangle$$

$$|xg\rangle = \frac{1}{2}|\bar{a}b\bar{u}v\bar{v}\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2}|\bar{a}b\bar{u}v\bar{v}\rangle$$

A.2 Les éléments de matrice de Λ

Pour évaluer les fonctions (1.21) au premier ordre de perturbation en Λ , il faut connaître les éléments de matrice de Λ entre les fonctions de base du type $|s\rangle$ et $|d\rangle$ du niveau fondamental et les fonctions correspondantes du type $|s'\rangle$, $|d'\rangle$

et $|d''\rangle$ des quadruplets excités, données par le tableau (A.2).

On utilise dans ce but la forme de Λ suivante :

$$(A.4) \quad \Lambda = \sum_i \vec{u}_i \cdot \vec{s}_i = \sum_i u_z^{(i)} s_z^{(i)} + \frac{1}{2} (u_x^{(i)} - i u_y^{(i)}) s_+^{(i)} + \frac{1}{2} (u_x^{(i)} + i u_y^{(i)}) s_-^{(i)} \equiv \sum_i \Lambda_z^{(i)} + \Lambda_+^{(i)} + \Lambda_-^{(i)}$$

Dès lors, en utilisant la forme (A.4) de l'opérateur Λ et en prenant pour fonctions de base celles définies plus haut, on montre que tous les éléments de matrice de Λ se ramènent au calcul de deux éléments de matrice de u_z entre orbitales atomiques. En effet, on a les résultats suivants pour les différentes configurations :

$$(A.5) \quad \varepsilon_f^{3/2} : \quad \begin{aligned} \langle d | \Lambda | d' \rangle &= \frac{3}{\sqrt{10}} \langle b | u_z | c \rangle \\ \langle d | \Lambda | d'' \rangle &= -\frac{1}{\sqrt{10}} \langle b | u_z | c \rangle \\ \langle s | \Lambda | s' \rangle &= \langle b | u_z | c \rangle \end{aligned}$$

$$(A.6) \quad \varepsilon_f^4 \text{ et } \varepsilon_f^{2/3} : \quad \begin{aligned} \langle d | \Lambda | d' \rangle &= \frac{3}{2\sqrt{5}} \langle v | u_z | a \rangle \\ \langle d | \Lambda | d'' \rangle &= -\frac{1}{2\sqrt{5}} \langle v | u_z | a \rangle \\ \langle s | \Lambda | s' \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \langle v | u_z | a \rangle \end{aligned}$$

Les éléments de matrice $\langle b | u_z | c \rangle$ et $\langle v | u_z | a \rangle$ se calculent ensuite en partant des orbitales données par la méthode W-H ,

c'est-à-dire contenant l'effet de covalence entre l'ion central et l'orbitale 2p de O^{2-} .

Ainsi, pour l'ion $Fe^{2.3+}$, on a d'après (3.37) :

(A.7)

$$\begin{aligned} |v\rangle &= -0.954080|dv\rangle + 0.570837|Op\sigma v\rangle \\ |b\rangle &= -1.005706|db\rangle + 0.172084|Op\pi b\rangle \end{aligned}$$

Or

$$\begin{aligned} \vec{u} &= C(\vec{\text{grad}} U \times \vec{p}) = C[(\vec{\text{grad}} U_o \times \vec{p}) + \sum_n (\vec{\text{grad}} U_n \times \vec{p})] \\ &= \zeta(r)(\vec{r} \times \vec{p}) + \sum_n \zeta_n(r^{(n)})(\vec{r}^{(n)} \times \vec{p}) \end{aligned}$$

la somme portant sur les ligandes entourant l'ion central, U_o et U_n étant les potentiels électriques de l'ion central et du nième ligande.

On a par conséquent :

$$u_z = \zeta(r)l_z + \sum_n \zeta_n(r^{(n)})l_z^{(n)} \quad (A.8)$$

Les fonctions $\zeta(r)$ étant proportionnelles à $1/r^3$, les intégrales à deux centres où elles interviennent sont négligeables. Il n'y aura donc pas d'élément de matrice mixte pour u_z .

Ainsi

$$\begin{aligned} \langle db|u_z|dc\rangle &= \langle db|\zeta(r)l_z|dc\rangle \\ &= \zeta_{3d} \langle db|l_z|dc\rangle = -i\zeta_{3d} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle py5|u_z|px5\rangle &= \langle py5|\zeta_5(r^{(5)})l_z^{(5)}|px5\rangle \\ &= \zeta_{2p} \langle py5|l_z^{(5)}|px5\rangle = i\zeta_{2p} \end{aligned}$$

où ζ_{3d} et ζ_{2p} sont les constantes d'interaction spin-orbite respectivement pour un électron 3d de l'ion et pour un électron 2p d'un ligande. Leurs valeurs ont été choisies d'après McClure⁽¹⁴⁾ pour ζ_{3d} , en tenant compte de la charge réduite de l'ion, et par extrapolation d'après C. MOORE⁽³²⁾ pour ζ_{2p} , et elles sont les suivantes :

(A.9)	Fe ^{2.3+} :	$\zeta_{3d} = 420 \text{ cm}^{-1}$
	Mn ^{1.85+} :	$\zeta_{3d} = 300 \text{ cm}^{-1}$
	Cr ⁺ :	$\zeta_{3d} = 200 \text{ cm}^{-1}$
	O ²⁻ :	$\zeta_{2p} = 85 \text{ cm}^{-1}$

On obtient finalement les éléments de matrice suivants :

(A.10)	Fe ^{2.3+}	$\langle v u_z a \rangle$	= -797.709631i
		$\langle b u_z c \rangle$	= -425.888345i
	Mn ^{1.85+}	$\langle v u_z a \rangle$	= -602.664845i
		$\langle b u_z c \rangle$	= -307.656931i
	Cr ⁺	$\langle v u_z a \rangle$	= -300.179496i
		$\langle b u_z c \rangle$	= -209.924086i

ce qui permet de calculer numériquement les éléments de matrice de Λ (A.5) et (A.6).

A.3 Les éléments de matrice de M_z

Il reste maintenant à calculer les éléments de matrice de M_z entre quadruplets. On sait que M_z s'écrit :

$$M_z = L_z + g_e S_z = \sum_i l_{iz} + g_e s_{iz} \quad (A.11)$$

Les éléments de matrice de S_z s'évaluent facilement, car S_z est complètement diagonal dans la base formée par les états (A.3).

Quant aux éléments de matrice de L_z , ils se réduisent tous au calcul de deux éléments de matrice de l_z entre orbitales à un électron : $\langle b | l_z | c \rangle$ et $\langle a | l_z | v \rangle$, car la théorie des groupes nous donne :

$$(A.12) \quad \begin{aligned} \langle k d' | L_z | k' d' \rangle &= -\frac{D_{kk'}}{2} & \langle k s' | L_z | k' d' \rangle &= \frac{D_{kk'}}{\sqrt{2}} \\ \langle k d' | L_z | k' d'' \rangle &= \frac{D_{kk'}}{2} & \langle k s' | L_z | k' d'' \rangle &= \frac{D_{kk'}}{3\sqrt{2}} \\ \langle k d'' | L_z | k' d'' \rangle &= \frac{D_{kk'}}{6} & \langle k s' | L_z | k' s' \rangle &= \frac{D_{kk'}}{3} \end{aligned}$$

où $|k\rangle$ et $|k'\rangle$ désignent deux des états $|1\rangle$, $|2\rangle$, $|3\rangle$ donnés dans (1.15).

Au moyen de cette même transformation (1.15), on peut déduire les $D_{kk'}$ de la matrice D exprimée selon les configurations de quadruplets :

(A.13)

D	$\epsilon^3 f^2$	$\epsilon^4 f$	$\epsilon^2 f^3$	en posant : $\alpha = \frac{i}{2} \langle b _z c \rangle$ $\beta = \frac{i}{2\sqrt{2}} \langle a _z v \rangle$
$\epsilon^3 f^2$	2α	β	β	
$\epsilon^4 f$	β	$-\alpha$	0	
$\epsilon^2 f^3$	β	0	$-\alpha$	

Le calcul de $\langle b ||_z | c \rangle$, par exemple, s'effectue entre des fonctions (A.7) et se ramène aux calculs suivants :

$$\langle db ||_z | dc \rangle = -i$$

$$\langle Op \pi b ||_z | dc \rangle = -i \langle Op \pi b | db \rangle = -i \sum_{\pi}$$

$$\langle Op \pi b ||_z | Op \pi c \rangle = -0.711832i$$

le dernier élément étant obtenu en tenant compte de la délocalisation des fonctions de ligandes, à l'aide des programmes décrits dans la partie (4.2).

On arrive ainsi aux valeurs suivantes :

(A.14)

$Fe^{2.3+}$	:	$\langle b _z c \rangle = -0.993075i$	$\langle a _z v \rangle = 1.621608i$
$Mn^{1.85+}$	:	$\langle b _z c \rangle = -0.992797i$	$\langle a _z v \rangle = 1.784875i$
Cr^+	:	$\langle b _z c \rangle = -0.985669i$	$\langle a _z v \rangle = 1.338467i$

A.4 Calcul des constantes de l'hamiltonien de Koster et Statz.

On peut maintenant évaluer les éléments de matrice (1.22) qui nous donneront les constantes de l'hamiltonien de Koster et Statz.

Pour ce, posons :

$$\begin{aligned}\Sigma &= \sum_{K=1}^3 \frac{|\langle kd' | \Lambda | d \rangle|^2}{(E_K - E_0)^2} \\ \Sigma' &= \sum_{K, K'=1}^3 \frac{\langle d | \Lambda | kd' \rangle \langle k'd' | \Lambda | d \rangle}{(E_K - E_0)(E_{K'} - E_0)} D_{KK'}\end{aligned}$$

On montre alors facilement que

$$N^2 = N'^2 = \frac{1}{1 + \frac{10}{9} \Sigma}$$

c'est-à-dire que toutes les fonctions de Γ_7 et Γ_8 de type (1.21) ont la même norme.

D'où, en utilisant ce qui précède :

$$\begin{aligned}\langle d | M_z | d \rangle &= N^2 \left[\frac{11}{6} g_e - \frac{22}{27} \Sigma' + \frac{11}{9} g_e \Sigma \right] = -g'_1 \\ \langle e | M_z | e \rangle &= N^2 \left[-\frac{1}{2} g_e + \frac{2}{9} \Sigma' - \frac{1}{3} g_e \Sigma \right] = -g'_2 \\ \langle s | M_z | s \rangle &= N'^2 \left[-\frac{5}{6} g_e + \frac{10}{27} \Sigma' - \frac{5}{9} g_e \Sigma \right] = -g'_3 \\ \langle s | M_z | d \rangle &= NN' \left[-\frac{2}{3} \sqrt{5} g_e + \frac{8}{27} \sqrt{5} \Sigma' - \frac{4}{9} \sqrt{5} g_e \Sigma \right] = g'_4\end{aligned}$$

On peut remarquer que les corrections en Σ et Σ' sont toutes proportionnelles au premier terme en g_e .

En posant

$$g^* = N^2 \left[g_e \left(1 + \frac{2}{3} \Sigma \right) - \frac{4}{9} \Sigma' \right]$$

on aura donc :

$$g'_1 = -\frac{11}{6} g^*$$

$$g'_2 = \frac{1}{2} g^*$$

$$g'_3 = \frac{5}{6} g^*$$

$$g'_4 = -\frac{2\sqrt{5}}{3} g^*$$

Comme

$$N^2 = \frac{1}{1 + \frac{10}{9} \Sigma}$$

avec $\Sigma \ll 1$ et $\Sigma' \ll 1$

on a :

$$g^* = \left(1 - \frac{10}{9} \Sigma \right) \left[g_e \left(1 + \frac{2}{3} \Sigma \right) - \frac{4}{9} \Sigma' \right]$$

soit

$$g^* = g_e \left(1 - \frac{4}{9} \Sigma \right) - \frac{4}{9} \Sigma'$$

En posant $\Delta g = g^* - g_e$, on a

$$\Delta g = -\frac{4}{9} (g_e \Sigma + \Sigma')$$

A P P E N D I C E B

LES SEXTUPLETS.

B1. Configurations de transfert de charge ne jouant pas de rôle sur le Δg .

Nous allons montrer que les deux sextuplets auxquels donne lieu la configuration $\bar{\sigma} \bar{\epsilon}_a^3 \bar{j}_a^2 \bar{\alpha}_a$ ne contribuent pas à Δg .

Ces deux sextuplets ont les origines suivantes :

$$\begin{aligned} \text{a)} \quad & 6\Gamma_4 \left[6\Gamma_1(\epsilon_a^3 j_a^2), \quad 1\Gamma_4(\sigma \alpha_a) \right] \\ \text{b)} \quad & 6\Gamma_4 \left[6\Gamma_1(\epsilon_a^3 j_a^2), \quad 3\Gamma_4(\sigma \alpha_a) \right] \end{aligned}$$

Cas a)

Construisons la fonction de base $|z\rangle$ de ce sextuplet.

$$\text{On a :} \quad |z\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|a^+ b^+ c^+ u^+ v^+ \bar{l} \bar{z}'\rangle - |a^+ b^+ c^+ u^+ v^+ \bar{l} z'^+\rangle \right]$$

les symboles a , b , c représentant des trous de l'orbitale ϵ_a
 " " u , v " " " " " j_a
 le symbole l représentant un trou de α_a
 " " z " " " " σ

Or le sextuplet fondamental a pour fonction de base :

$$|0\rangle = |a^+ b^+ c^+ u^+ v^+ \bar{l} \bar{l}\rangle$$

$$\text{d'où :} \quad \langle 0 | L_z | z \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\langle \bar{l} | l_z | \bar{z}' \rangle + \langle \bar{l} | l_z | z'^+ \rangle \right]$$

$$\text{et} \quad \langle 0 | u_z | z \rangle = \frac{1}{5\sqrt{2}} \left[-\langle \bar{l} | u_z | \bar{z}' \rangle + \langle \bar{l} | u_z | z'^+ \rangle \right] = 0$$

$$\text{d'où} \quad \boxed{u_a \wedge_{zz}^a = 0}$$

Cas b)

On a pour fonction de base du sextuplet :

Les fonctions de base $|z\rangle$ de nos six sextuplets sont les suivantes

$$\begin{aligned} (1) \quad \bar{f}_l \bar{\varepsilon}_a^2 \bar{f}_a^2 \quad |Z\rangle &= |\bar{v}'^+ \bar{b}^+ \bar{c}^+ \bar{u}^+ \bar{v}^+ \rangle \\ (2) \quad \bar{\varepsilon}_l \bar{\varepsilon}_a^2 \bar{f}_a^2 \quad |Z\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} [|\bar{a}^+ \bar{c}^+ \bar{c}^+ \bar{u}^+ \bar{v}^+ \rangle - |\bar{a}^+ \bar{b}^+ \bar{b}^+ \bar{u}^+ \bar{v}^+ \rangle] \\ (3) \quad \bar{\varepsilon}_l \bar{\varepsilon}_a^3 \bar{f}_a \quad |Z\rangle &= |\bar{a}^+ \bar{b}^+ \bar{c}^+ \bar{u}^+ \bar{a}'^+ \rangle \end{aligned}$$

les symboles $a, b, c, u, v, a', b', c', v'$ représentant des trous.

$$\begin{aligned} (4) \quad \varepsilon_a^2 f_a^2 f_s \quad |Z\rangle &= |v''^+ u^+ v^+ b^+ c^+ \rangle \\ (5) \quad \varepsilon_a^3 f_a \varepsilon_s \quad |Z\rangle &= |a^+ b^+ c^+ u^+ a''^+ \rangle \\ (6) \quad \varepsilon_a^2 f_a^2 \varepsilon_s \quad |Z\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} [|\bar{a}^+ \bar{c}^+ \bar{c}^+ \bar{u}^+ \bar{v}^+ \rangle - |\bar{a}^+ \bar{b}^+ \bar{b}^+ \bar{u}^+ \bar{v}^+ \rangle] \end{aligned}$$

les symboles $a, b, c, u, v, a'', b'', c'', v''$ représentant ici des électrons.

Dès lors, en partant de la fonction $|0\rangle = |\bar{a}^+ \bar{b}^+ \bar{c}^+ \bar{u}^+ \bar{v}^+ \rangle$ pour le sextuplet fondamental, on peut facilement ramener les éléments de matrice $\langle 0 | L_z | Z \rangle$ et $\langle 0 | U_z | Z \rangle$ à des éléments calculés entre fonctions à un électron (ou un trou), et on obtient, en envisageant successivement chaque configuration :

$$\begin{aligned} (1) \quad \langle 0 | L_z | Z \rangle &= \langle \bar{a}^+ \bar{b}^+ \bar{c}^+ \bar{u}^+ \bar{v}^+ | \sum_i l_{iz} | \bar{v}'^+ \bar{b}^+ \bar{c}^+ \bar{u}^+ \bar{v}^+ \rangle \\ &= \langle a | l_z | v' \rangle \\ \langle 0 | U_z S_z | Z \rangle &= \langle \bar{a}^+ \bar{b}^+ \bar{c}^+ \bar{u}^+ \bar{v}^+ | \sum_i u_{iz} S_z | \bar{v}'^+ \bar{b}^+ \bar{c}^+ \bar{u}^+ \bar{v}^+ \rangle \\ &= \langle \bar{a} | u_z S_z | \bar{v}' \rangle \\ \text{donc} \quad \frac{5}{2} \langle 0 | U_z | Z \rangle &= \frac{1}{2} \langle a | u_z | v' \rangle \\ \text{et} \quad \langle 0 | U_z | Z \rangle &= \frac{1}{5} \langle a | u_z | v' \rangle \end{aligned}$$

(2) on obtient de la même manière :

$$\langle 0 | L_z | Z \rangle = \sqrt{2} \langle b | l_z | c' \rangle$$

et $\langle 0 | U_z | Z \rangle = \frac{\sqrt{2}}{5} \langle b | u_z | c' \rangle$

(3) $\langle 0 | L_z | Z \rangle = \langle a' | l_z | v \rangle$

et $\langle 0 | U_z | Z \rangle = \frac{1}{5} \langle a' | u_z | v \rangle$

(4) $\langle 0 | L_z | Z \rangle = \langle a | l_z | v'' \rangle$

et $\langle 0 | U_z | Z \rangle = \frac{1}{5} \langle a | u_z | v'' \rangle$

(B2)

(5) $\langle 0 | L_z | Z \rangle = \langle a'' | l_z | v \rangle$

et $\langle 0 | U_z | Z \rangle = \frac{1}{5} \langle a'' | u_z | v \rangle$

(6) $\langle 0 | L_z | Z \rangle = \langle b | l_z | c'' \rangle$

et $\langle 0 | U_z | Z \rangle = \frac{1}{5} \langle b | u_z | c'' \rangle$

Il est à remarquer que les symboles $a, b, c, u, v, a', c', v', a'', c''$ et v'' représentent en fait une OM obtenue par la méthode W-H et dont les composantes dans les OA respectives sont données dans la partie (3.3.2).

C'est ainsi que le calcul de $\langle a^+ | l_z | v^+ \rangle$ par exemple se ramène au calcul de 30 éléments de matrice entre OA, qui peuvent se classer en deux catégories :

1) l'une au moins des deux OA appartient à l'ion central, et l'élément de matrice correspondant se ramène à un recouvrement de groupe, après l'action de l_z , qui est la suivante :

$$\begin{aligned} l_z |dv\rangle &= 2i |da\rangle & l_z |da\rangle &= -2i |dv\rangle \\ l_z |db\rangle &= i |dc\rangle & l_z |dc\rangle &= -i |db\rangle \end{aligned}$$

Exemple

Pour alléger la notation le symbole 0 représente l'anion O^{2-} .

$$\begin{aligned} \langle da | l_z | O_{2s} v \rangle &= - \langle O_{2s} v | l_z | da \rangle = 2i \langle O_{2s} v | dv \rangle \\ &= 2i \sum (2s; 3d_6) \end{aligned}$$

où $\sum (2s; 3d_6)$ est le recouvrement de groupe entre l'orbitale de symétrie 2s de O^{2-} et l'orbitale $3d_6$ de l'ion central.

2) Aucune des deux OA n'appartient à l'ion central. Dans ce cas, il faut tenir compte de la délocalisation des fonctions d'onde et il est nécessaire d'avoir recours aux programmes décrits dans la partie (4.2) pour évaluer les éléments de matrice de p_x ou p_y .

Exemple

$$\begin{aligned} \langle O_{2p\pi a} | l_z | O_{2s} v \rangle &= 0.234256 \left[\langle p_y 1 | l_z | s_1 \rangle + \langle p_y 1 | l_z | s_4 \rangle \right. \\ &- \langle p_y 1 | l_z | s_2 \rangle - \langle p_y 1 | l_z | s_5 \rangle - \langle p_y 4 | l_z | s_1 \rangle - \langle p_y 4 | l_z | s_4 \rangle \\ &+ \langle p_y 4 | l_z | s_2 \rangle + \langle p_y 4 | l_z | s_5 \rangle + \langle p_x 2 | l_z | s_1 \rangle + \langle p_x 2 | l_z | s_4 \rangle \\ &- \langle p_x 2 | l_z | s_2 \rangle - \langle p_x 2 | l_z | s_5 \rangle - \langle p_x 5 | l_z | s_1 \rangle - \langle p_x 5 | l_z | s_4 \rangle \\ &\left. + \langle p_x 5 | l_z | s_2 \rangle + \langle p_x 5 | l_z | s_5 \rangle \right] \end{aligned}$$

or $l_z^{(i)} |s_i\rangle = 0$ donc

$$\langle O_{2p\pi a} | l_z | O_{2sV} \rangle = \frac{1}{\hbar} 0.234256 [4 r_x^{(1)} \langle p_y | p_y | s1 \rangle - 4 r_x^{(4)} \langle p_y | p_y | s4 \rangle + 8 r_y^{(2)} \langle p_y | p_x | s2 \rangle] = 1.629190 i$$

car, en unités atomiques :

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{\hbar} \langle p_y | p_y | s1 \rangle &= 0.336093 i \\ \frac{1}{\hbar} \langle p_y | p_y | s4 \rangle &= 0.001645 i \\ \frac{1}{\hbar} \langle p_y | p_x | s2 \rangle &= 0.021769 i \end{aligned} \right\} \text{calculé sur IBM 1620}$$

Tous les éléments de matrice de l_z du type 2) peuvent être évalués ainsi, et ils ont les valeurs suivantes :

$$\langle O_{p\pi a} | l_z | O_{p6V} \rangle = -0.897187 i$$

$$\langle O_{p\pi a} | l_z | O_{2sV} \rangle = 1.629190 i$$

$$\langle O_{p\pi a} | l_z | MgV_I \rangle = -0.939482 i$$

$$\langle O_{p\pi a} | l_z | MgV_{II} \rangle = 0.933754 i$$

$$\langle O_{p\pi a} | l_z | MgV_{III} \rangle = -0.086215 i$$

$$\langle Mg a_I | l_z | O_{p6V} \rangle = -0.776686 i$$

$$\langle Mg a_I | l_z | O_{2sV} \rangle = 1.159226 i$$

$$\langle Mg a_I | l_z | MgV_I \rangle = -0.975562 i$$

$$\langle Mg a_I | l_z | MgV_{II} \rangle = 1.247544 i$$

$$\langle Mg a_I | l_z | MgV_{III} \rangle = -0.367185 i$$

$$\langle Mg a_{II} | l_z | O_{p6V} \rangle = -0.257247 i$$

$$\langle Mg a_{II} | l_z | O_{2sV} \rangle = -0.117787 i$$

$$\langle Mg a_{II} | l_z | MgV_I \rangle = -0.269231 i$$

$$\langle Mg a_{II} | l_z | MgV_{II} \rangle = 0.776463 i$$

$$\langle Mg a_{II} | l_z | MgV_{III} \rangle = 0.957053 i$$

$$\langle Mg a_{III} | l_z | Op6V \rangle = -0.059006 i$$

$$\langle Mg a_{III} | l_z | O2sV \rangle = 0.044191 i$$

$$\langle Mg a_{III} | l_z | MgV_I \rangle = -0.639587 i$$

$$\langle Mg a_{III} | l_z | MgV_{II} \rangle = -0.355924 i$$

$$\langle Mg a_{III} | l_z | MgV_{III} \rangle = 0.126233 i$$

On obtient de la même manière pour les éléments du type $\langle b | l_z | c \rangle$:

$$\langle Op\pi b | l_z | Op\pi c \rangle = -0.711832 i$$

$$\langle Op\pi b | l_z | MgC_I \rangle = -0.560401 i$$

$$\langle Op\pi b | l_z | MgC_{II} \rangle = 0.078832 i$$

$$\langle Op\pi b | l_z | MgC_{III} \rangle = -0.079796 i$$

$$\langle Mg b_I | l_z | Op\pi c \rangle = -0.567001 i$$

$$\langle Mg b_I | l_z | MgC_I \rangle = -0.663931 i$$

$$\langle Mg b_I | l_z | MgC_{II} \rangle = -0.091303 i$$

$$\langle Mg b_I | l_z | MgC_{III} \rangle = -0.374990 i$$

$$\langle Mg b_{II} | l_z | Op\pi c \rangle = 0.096509 i$$

$$\langle Mg b_{II} | l_z | MgC_I \rangle = -0.001463 i$$

$$\langle Mg b_{II} | l_z | MgC_{II} \rangle = -0.847503 i$$

$$\langle Mg b_{II} | l_z | MgC_{III} \rangle = -0.018527 i$$

$$\langle Mg b_{III} | l_z | Op\pi c \rangle = -0.082975 i$$

$$\langle Mg b_{III} | l_z | MgC_I \rangle = -0.499889 i$$

$$\langle Mg b_{III} | l_z | MgC_{II} \rangle = 0.522355 i$$

$$\langle Mg b_{III} | l_z | MgC_{III} \rangle = -0.420523 i$$

Dès lors, en ayant recours à la calculatrice électronique afin d'évaluer la somme de ces éléments de matrice entre OA, on peut calculer les éléments du type $\langle 0 | L_z | Z \rangle$ donnés dans (B2). On les trouvera d'ailleurs sous forme numérique dans la suite de l'appendice.

Quant aux éléments de matrice de u_z entre OM, ils se ramènent de la même manière au calcul d'éléments de matrice de u_z entre OA, mais le problème est dans ce cas grandement simplifié par le fait que nous négligeons tous les éléments de matrice mixtes, ainsi que nous l'avons vu dans l'appendice A. Finalement, les seuls éléments de matrice de u_z non nuls sont, en tenant compte du fait que $l_z^{(i)}$ agissant sur une fonction s donne zéro :

$$\langle da | u_z | dv \rangle = 2i \zeta_{3d}$$

$$\langle db | u_z | dc \rangle = -i \zeta_{3d}$$

$$\langle 0p\pi a | u_z | 0p\sigma v \rangle = -0.992911i \zeta_{2p}$$

$$\langle 0p\pi b | u_z | 0p\pi c \rangle = -0.429638i \zeta_{2p}$$

Ces éléments s'évaluent facilement à l'aide des valeurs des constantes d'interaction spin-orbite (A9) en leur donnant le signe + pour les configurations d'électrons et le signe - pour celles de trous. On arrive ainsi aux résultats suivants, en désignant par l'indice $i = 1, 2, 3$ chacune des 3 OM formée à partir des voisins Mg.

1. Ion $Fe^{2.3+}$

Configurations	$\langle 0 L_z Z \rangle$	$\langle 0 u_z Z \rangle$
(1)	1.109256i	-63.957397i
(2)	0.081676i	-2.808828i
(3)	-0.373366i	+17.991980i

(4)	1 = 1	-0.0049031	-5.7713841
	1 = 2	-0.1101561	-13.5481201
	1 = 3	-0.1307831	-11.3596821
(5)	1 = 1	-0.0578661	0.0
	1 = 2	+0.0932261	+3.0784321
	1 = 3	-0.1175031	+4.6376461
(6)	1 = 1	+0.0003901	0.0
	1 = 2	-0.0366481	-2.3211561
	1 = 3	-0.0366101	+0.1270871

2. Ion Mn^{1.85+}

configurations	$\langle 0 L_z Z \rangle$	$\langle 0 U_z Z \rangle$
(1)	-0.8466851	23.5367731
(2)	0.0496101	1.8922011
(3)	-0.2481161	7.7951061
(4)	1 = 1	-6.4590581
	1 = 2	-23.9996881
	1 = 3	-11.4000311
(5)	1 = 1	0.0
	1 = 2	3.4834491
	1 = 3	0.4958231
(6)	1 = 1	0.0
	1 = 2	-2.5057321
	1 = 3	2.1738351

3. Ion Cr^+

configurations		$\langle 0 L_z Z \rangle$	$\langle 0 U_z Z \rangle$
(1)		-0.8775541	11.4299501
(2)		0.0760591	3.5713501
(3)		-0.0992651	2.4745231
(4)	i = 1	-0.0631291	-9.4543451
	i = 2	-1.2123421	-56.8285841
	i = 3	-0.5840051	-23.1753181
(5)	i = 1	0.0128131	0.0
	i = 2	-0.4997001	3.2352711
	i = 3	-0.2892751	-3.6394101
(6)	i = 1	-0.0034821	0.0
	i = 2	-0.0196711	-2.2544111
	i = 3	-0.0198811	-2.0374131

Dès lors, le calcul des contributions à Δg est très facile si l'on utilise les formules (1.8) et (1.9), et les résultats figurent dans la partie (3.3.3).

B3. Matrices de départ pour la méthode W-H.

On trouve à la suite les matrices Δ et $\mathcal{H}$ utilisées pour calculer l'énergie et les coefficients de chaque OM pour les représentations Γ_3^+ et Γ_5^+ , dans le cas des ions $\text{Fe}^{2.3+}$, $\text{Mn}^{1.85+}$ et Cr^+ .

REPRESENTATION GAMMA 3

MATRICE DE RECOUVREMENT

1.00000000	0.14970000	0.13301100	-0.05250000	0.00307400	-0.00661200
0.14970000	1.00000000	-0.09867000	0.15059900	-0.43413700	0.24211500
0.13301100	-0.09867000	1.00000000	-0.32659600	0.20249600	0.03685700
-0.05250000	0.15059900	-0.32659600	1.00000000	0.00000000	0.00000000
0.00307400	-0.43413700	0.20249600	0.00000000	1.00000000	0.00000000
-0.00661200	0.24211500	0.03685700	0.00000000	0.00000000	1.00000000

HAMILTONIEN

9.00000000	3.21855000	4.12325800	-0.56437500	0.03304600	-0.07107900
3.21855000	11.00000000	-1.93023200	0.90359400	-2.60482200	1.45269000
4.12325800	-1.93023200	28.12500000	-4.75605400	2.94884800	0.53673000
-0.56437500	0.90359400	-4.75605400	1.00000000	0.00000000	0.00000000
0.03304600	-2.60482200	2.94884800	0.00000000	1.00000000	0.00000000
-0.07107900	1.45269000	0.53673000	0.00000000	0.00000000	1.00000000

REPRESENTATION GAMMA 5

MATRICE DE RECOUVREMENT

1.000000000	0.11397000	0.06288200	-0.01079200	0.00107400
0.11397000	1.00000000	0.60082700	0.05692100	0.02631200
0.06288200	0.60082700	1.00000000	0.00000000	0.00000000
-0.01079200	0.05692100	0.00000000	1.00000000	0.00000000
0.00107400	0.02631200	0.00000000	0.00000000	1.00000000

HAMILTONIEN

9.000000000	1.75513800	0.62882000	-0.10792000	0.01074000
1.75513800	13.00000000	4.20578900	0.39844700	0.18418400
0.62882000	4.20578900	1.00000000	0.00000000	0.00000000
-0.10792000	0.39844700	0.00000000	1.00000000	0.00000000
0.01074000	0.18418400	0.00000000	0.00000000	1.00000000

REPRESENTATION GAMMA 3

MATRICE DE RECOUVREMENT

1.000000000	0.17951400	0.16925600	-0.07125900	0.00572300	-0.00913400
0.17951400	1.000000000	-0.09867000	0.15059900	-0.43413700	0.24211500
0.16925600	-0.09867000	1.000000000	-0.32659600	0.20249600	0.03685700
-0.07125900	0.15059900	-0.32659600	1.000000000	0.000000000	0.000000000
0.00572300	-0.43413700	0.20249600	0.000000000	1.000000000	0.000000000
-0.00913400	0.24211500	0.03685700	0.000000000	0.000000000	1.000000000

HAMILTONIEN

5.62500000	3.20825200	4.76984600	-0.50749800	0.04075800	-0.00505100
3.20825200	11.00000000	-1.93023200	0.90359400	-2.60482200	1.45269000
4.76984600	-1.93023200	28.12500000	-4.75605400	2.94884800	0.53673000
-0.50749800	0.90359400	-4.75605400	1.000000000	0.000000000	0.000000000
0.04075800	-2.60482200	2.94884800	0.000000000	1.000000000	0.000000000
-0.00505100	1.45269000	0.53673000	0.000000000	0.000000000	1.000000000

REPRESENTATION GAMMA 5

MATRICE DE RECOUVREMENT

1.00000000	0.15077600	0.08560700	-0.01449400	0.00150500
0.15077600	1.00000000	0.60082700	0.05692100	0.02631200
0.08560700	0.60082700	1.00000000	0.00000000	0.00000000
-0.01449400	0.05692100	0.00000000	1.00000000	0.00000000
0.00150500	0.02631200	0.00000000	0.00000000	1.00000000

HAMILTONIEN

5.62500000	1.96574200	0.56714600	-0.09602300	0.00997100
1.96574200	15.00000000	4.20578900	0.39844700	0.18418400
0.56714600	4.20578900	1.00000000	0.00000000	0.00000000
-0.09602300	0.39844700	0.00000000	1.00000000	0.00000000
0.00997100	0.18418400	0.00000000	0.00000000	1.00000000

REPRESENTATION GAMMA 3

MATRICE DE RECOUVREMENT

1.00000000	0.22153500	0.23796900	-0.11204800	0.01351800	-0.01268700
0.22153500	1.00000000	-0.09867000	0.15059900	-0.43413700	0.24211500
0.23796900	-0.09867000	1.00000000	-0.32659600	0.20249600	0.03685700
-0.11204800	0.15059900	-0.32659600	1.00000000	0.00000000	0.00000000
0.01351800	-0.43413700	0.20249600	0.00000000	1.00000000	0.00000000
-0.01268700	0.24211500	0.03685700	0.00000000	0.00000000	1.00000000

HAMILTONIEN

3.50000000	3.45317700	6.28401800	-0.54203200	0.06539300	-0.06137300
3.45317700	11.00000000	-1.93023200	0.90359400	-2.60482200	1.45269000
6.28401800	-1.93023200	28.12500000	-4.75605400	2.94884800	0.05367300
-0.54203200	0.90359400	-4.75605400	1.00000000	0.00000000	0.00000000
0.06539300	-2.60482200	2.94884800	0.00000000	1.00000000	0.00000000
-0.06137300	1.45269000	0.05367300	0.00000000	0.00000000	1.00000000

REPRESENTATION GAMMA 5

MATRICE DE RECOUVREMENT

1.00000000	0.22579500	0.13537400	-0.01997600	0.00297600
0.22579500	1.00000000	0.60082700	0.05692100	0.02631200
0.13537400	0.60082700	1.00000000	0.00000000	0.00000000
-0.01997600	0.05692100	0.00000000	1.00000000	0.00000000
0.00297600	0.02631200	0.00000000	0.00000000	1.00000000

HAMILTONIEN

3.50000000	2.60793100	0.60918300	-0.08989200	0.01339200
2.60793100	13.00000000	4.20576900	0.39844700	0.18418400
0.60918300	4.20576900	1.00000000	0.00000000	0.00000000
-0.08989200	0.39844700	0.00000000	1.00000000	0.00000000
0.01339200	0.18418400	0.00000000	0.00000000	1.00000000

R E M E R C I E M E N T S

Je ne saurais terminer sans exprimer ma profonde reconnaissance au professeur R. Lacroix qui a dirigé et suivi ce travail de thèse tout au long de sa réalisation.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur N. Spoonley qui a eu l'obligeance de me permettre d'utiliser la calculatrice CDC 6600 du CERN.

Je remercie aussi les professeurs G. Béné et B. Levrat d'avoir bien voulu accepter de faire partie du jury de thèse.

Enfin, je suis également reconnaissant au personnel du Centre cantonal d'Informatique qui assure l'exploitation de la calculatrice CDC 3800 sur laquelle la majorité des calculs ont été faits.

REFERENCES

- 1) I. Fidone et K.W.H. Stevens, Proc. Phys. Soc. (London) 73 , 116 (1959)
- 2) H. Watanabe, J. Phys. Chem. Solids 25 , 1471 (1964)
- 3) R. Lacroix et G. Emch, Helvetica Physica Acta 35 , 592 (1962)
- 4) J. Weber, travail de diplôme, non publié
- 5) M. Wolfsberg et L. Helmholtz, J. Chem. Phys. 20 , 837 (1952)
- 6) P.O. Löwdin, J. Appl. Physics suppl. au vol. 33 , 251 (1962)
- 7) W. Low, Phys. Rev. 105 , 792 (1957)
- 8) W. Low, Proc. Phys. Soc. (London) B69 , 1169 (1956)
- 9) B. Welber, Phys. Rev. 138 , 1481 (1965)
- 10) H. Bethe, Ann. Phys. 3 , 133 (1929)
- 11) H. Watanabe, Progr. Theoret. Phys. (Kyoto) 18 , 405 (1957)
- 12) J. Yamashita, Phys. Rev. 111 , 733 (1958)
- 13) G.F. Koster, Phys. Rev. 109 , 227 (1958)
- 14) D.S. McClure, Solid State Phys. 9 , 399 (1959)
- 15) G.F. Koster et H. Statz, Phys. Rev. 113 , 445 (1959)
- 16) Y. Tanabe et S. Sugano, J. Phys. Soc. Japan 9 , 753 (1954)
- 17) M.J.D. Powell, J.R. Gabriel et D.F. Johnston, Phys. Rev. Letters 5 , 145 (1960)
- 18) R. Lacroix, tables non publiées
- 19) R.W.G. Wyckoff, Crystal structures, vol I, Interscience Pub., New-York (1958)
- 20) A.L. Merts et M.D. Torrey, J. Chem. Phys. 39 , 694 (1963)
- 21) R.S. Mulliken, C.A. Rieke, D. Orloff et H. Orloff, J. Chem. Phys. 17 , 1258 (1949)

- 22) G. Racah, Phys. Rev. 62 , 438 (1942)
- 23) R.S. Mulliken, J. Chem. Phys. 23 , 1833 (1955)
- 24) J.W. Richardson, W.C. Nieuwpoort, R.R. Powell et W.F. Edgell, J. Chem. Phys. 36 , 1057 (1962)
- 25) H.H. Jaffé, J. Chem. Phys. 21 , 258 (1953)
- 26) H.H. Jaffé et G.O. Doak, J. Chem. Phys. 21 , 196 (1953)
- 27) R.E. Watson, Physical Rev. 111 , 1108 (1958)
- 28) S. Sugano et R.G. Shulman, Technical Memorandum, Bell Telephone Laboratories (1962)
- 29) B.C. Carlson et J.M. Keller, Phys. Rev. 105 , 102 (1957)
- 30) C.K. Jørgensen, Abstract of Lecture to the Symposium on Ligand Field Theory, CERI-TIC-P3 (1961)
- 31) C.K. Jørgensen, communication privée
- 32) C.E. Moore, Atomic Energy Levels, U.S. Natl. Bur. Standards. Circ. 467 (1962)
- 33) W.J. Childs et L.S. Goodman, Phys. Rev. 140 , A447 (1965)

TABLE DES SYMBOLES

On trouve à la suite, dans leur ordre d'apparition, une table explicative des différents symboles utilisés au cours de ce travail.

g	facteur de Landé
g_e	facteur de Landé de l'électron libre ($g_e = 2.00232$)
$\Delta = g - g_e$	déplacement du facteur de Landé g
$\beta = \frac{e\hbar}{2mc}$	magnéton de Bohr
$\vec{B}$	induction magnétique
$\vec{S}$	spin d'un ensemble d'électrons
hamiltonien de spin $\mathcal{H}$	hamiltonien équivalent agissant sur les états de spin. Il est fondé sur les propriétés de symétrie.
$\mathcal{H}_m = \beta \vec{B} \cdot (\vec{L} + g_e \vec{S})$	hamiltonien Zeeman
Γ_i	ième représentation du groupe cubique
Λ	opérateur d'interaction spin-orbite pour l'ensemble des électrons
$h^{(i)}$	opérateur d'interaction spin-orbite pour le ième électron
$\vec{u}^{(i)} = \vec{\text{grad}} U^{(i)} \times \vec{p}^{(i)}$	où $U^{(i)}$ = potentiel électrique du ième électron $\vec{p}^{(i)}$ = quantité de mouvement du ième électron

$\vec{s}^{(i)}$	spin du ième électron
$\vec{U}$	opérateur équivalent, vecteur axial
$\vec{L}$	moment cinétique orbital d'un ensemble d'électrons
$\vec{l}^{(i)}$	moment cinétique orbital du ième électron
M, M'	composantes de $\vec{S}$ selon l'axe OZ
E_i	énergie du ième niveau
groupe O_h	groupe cubique holoédrique
$\alpha, \beta, \delta, \epsilon$	orbitales atomiques ou moléculaires, ou électrons appartenant à ces orbitales
$\vec{r}^{(n)}$	vecteur position du nième voisin
$\Delta E_{\alpha\beta}$	écart énergétique entre les orbitales ϵ_α et ϵ_β du modèle covalent
B, C	constantes électrostatiques définies par G. RACAH ⁽²²⁾
OM	orbitale moléculaire
OA	orbitale atomique
LCAO	linear combination of atomic orbitals
$ \Psi\rangle$	produit antisymétrisé de fonctions d'onde à un électron (ou combinaison linéaire de tels produits)
Y_l^m	Fonction de Laplace d'indices l et m

$I, {}^3C_2, {}^6C_4, {}^6C_2, {}^8C_3, \mathcal{K}$ $\mathcal{K}^3C_2, \mathcal{K}^6C_4, \mathcal{K}^6C_2, \mathcal{K}^8C_3$	classes du groupe O_h
χ_a, χ_b	fonctions d'onde atomiques centrées en a ou b
S_{ij}	recouvrement de la ième et de la jème orbitale atomique
Δ_{ij}	recouvrement de groupe entre la ième et la jème orbitale de symétrie
Δ	matrice de recouvrement de groupe
$R_{nl}(r)$	partie radiale d'une fonction d'onde
W-H	Wolfsberg-Helmholz
k_{ij}	constante de l'hamiltonien W-H intervenant dans l'élément $\mathcal{K}_{ij}$
$\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4, \phi_5, \phi_6$	orbitales moléculaires de la méthode W-H en tenant compte des voisins Mg^+ , pour la représentation Γ_3^+
$\pi_1, \pi_2, \pi_3, \pi_4, \pi_5$	idem, mais pour la représentation Γ_5^+
SCF function	self-consistent-field function
ζ_{3d}	constante d'interaction spin-orbite du niveau 3d de l'ion central
ζ_{2p}	constante d'interaction spin-orbite du niveau 2p d'un ion oxygène

T A B L E D E S M A T I E R E S

	page
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1. THEORIE DU FACTEUR g POUR DES IONS DANS L ETAT S , PLACES EN SYMETRIE CUBIQUE	
1.1 Description générale du problème	4
1.2 Le modèle covalent	6
1.3 Les sextuplets du modèle covalent	9
1.3.1 Transfert de charge	9
1.3.2 Anti-transfert de charge	14
1.4 Le rôle des quadruplets	18
CHAPITRE 2. GROUPEMENT DES FONCTIONS D ONDE DES IONS Mg^+ EN SYMETRIE CUBIQUE, SELON LA METHODE LCAO	
2.1 Cas général	27
2.2 Fonctions d'onde LCAO des voisins Mg^+	46
CHAPITRE 3. LA METHODE WOLFSBERG- HELMHOLZ APPLIQUEE AUX IONS DU GROUPE DU FER DANS MgO	
3.1 Détermination de la charge effective des ions du groupe du Fer dans MgO	56
3.1.1 La méthode Wolfsberg-Helmholz	56
3.1.2 La méthode d'orthogonalisation symétrique de Löwdin	58
3.1.3 La méthode de Mulliken pour évaluer la population électronique d'une fonction d'onde moléculaire LCAO-MO	60

3.1.4 Méthode auto-cohérente et résultats	61
3.2 Le calcul du facteur g pour les ions du groupe du Fer, sans tenir compte des voisins Mg^+	70
3.3 Le calcul du facteur g pour les ions du groupe du Fer, en tenant compte des voisins Mg^+	73
3.3.1 Orthogonalisation symétrique des fonctions LCAO des voisins Mg^+	73
3.3.2 La méthode Wolfsberg-Helmholz appliquée aux ions du groupe du Fer, en tenant compte des voisins Mg^+	76
3.3.3 Calcul de Δg et résultats	83
CHAPITRE 4. DESCRIPTION DES PROGRAMMES UTILISES	
4.1 Les intégrales de recouvrement	86
4.2 Les éléments de matrice de l_z	92
4.3 Valeurs et vecteurs propres	99
4.4 La méthode Wolfsberg-Helmholz	105
APPENDICE A. LES QUADRUPLETS	
A.1 Les fonctions d'onde	112
A.2 Les éléments de matrice de $\bigwedge$	114
A.2 Les éléments de matrice de M_z	118
A.4 Calcul des constantes de l'hamiltonien de Koster et Statz	119
APPENDICE B. LES SEXTUPLETS	
B.1 Configurations de transfert de charge ne jouant pas de rôle sur Δg	122

B.2 Calcul des contributions à Δ_g	123
REMERCIEMENTS	138
BIBLIOGRAPHIE	139
TABLE DES SYMBOLES	141
TABLE DES MATIERES	144
